



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월28일
(11) 등록번호 10-0684155
(24) 등록일자 2007년02월12일

(21) 출원번호 10-2000-0028523
(22) 출원일자 2000년05월26일
심사청구일자 2005년01월31일

(65) 공개번호 10-2000-0077438
(43) 공개일자 2000년12월26일

(30) 우선권주장 99-146774 1999년05월26일 일본(JP)
99-146775 1999년05월26일 일본(JP)
99-150215 1999년05월28일 일본(JP)
99-152860 1999년05월31일 일본(JP)
99-152861 1999년05월31일 일본(JP)
99-152862 1999년05월31일 일본(JP)
99-158693 1999년06월04일 일본(JP)
99-158695 1999년06월04일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지필름 가부시기가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자 사토켄이치로오
일본국시주오카켄하이바라군요시다쵸오카와시리4000후지샤신필름가
부시기가이샤나이

코다마쿠니히코
일본국시주오카켄하이바라군요시다쵸오카와시리4000후지샤신필름가
부시기가이샤나이

아오아이토시아키
일본국시주오카켄하이바라군요시다쵸오카와시리4000후지샤신필름가
부시기가이샤나이

나카오하지메
일본국시주오카켄하이바라군요시다쵸오카와시리4000후지샤신필름가
부시기가이샤나이

(74) 대리인 하상구
하영욱

(56) 선행기술조사문헌
JP07012927 A
JP10239847 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

JP09073173 A
JP10319595 A

심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물

(57) 요약

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물; 및

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지로 이루어지는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물이 개시되어 있다. 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은, 목적에 따라서 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제, 산분해성 수지, 산의 작용으로 분해되어 설폰산을 발생할 수 있는 화합물, 및/또는 특정 용매를 더 함유할 수도 있다.

특허청구의 범위

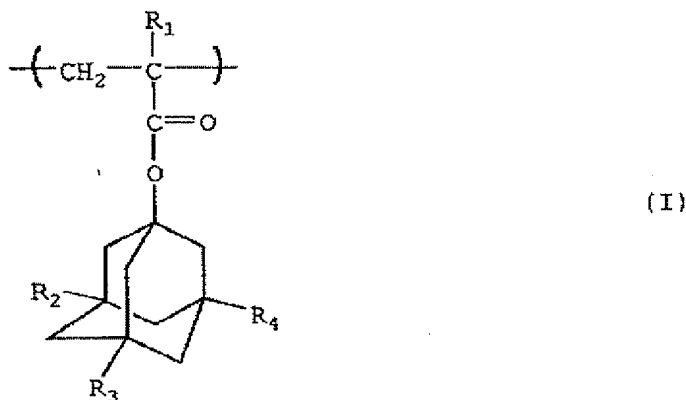
청구항 1.

화학선(actinic rays)이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 및 불소와 규소를 모두 함유하는 계면활성제로부터 선택되는 1종의 계면활성제(D)

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



(여기서, R₁은 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, R₂~R₄중의 적어도 하나는 히드록시기를 나타낸다.)

청구항 2.

제1항에 있어서, 질소함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 3.

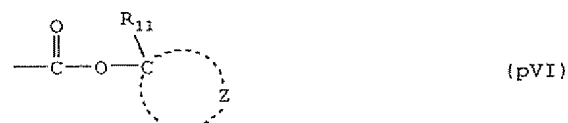
제2항에 있어서, 상기 질소함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]-7-엔데센, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 몰포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 4.

화확선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A); 및

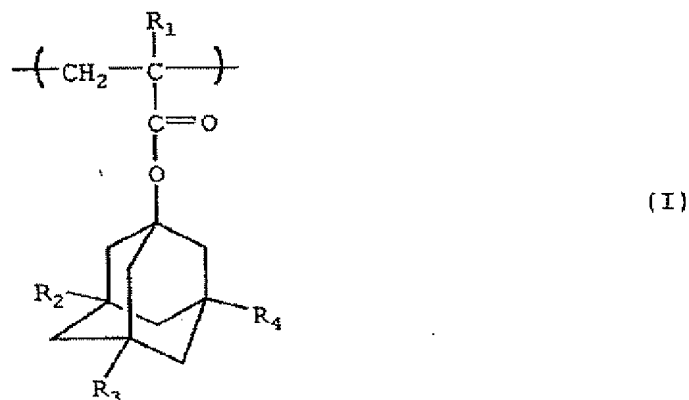
하기식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 지환식 탄화수소 구조를 함유하는 기 중 하나 이상에 의해 보호되는 알칼리-가용성기를 갖는 반복단위와 하기식(I)로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B');

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



(여기서, R_{11} 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 표시한다; Z는 탄소 원자와 함께 지환식 탄화수소를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다; $R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소를 표시하는데, $R_{12} \sim R_{14}$ 중의 어느 하나 이상 또는 R_{15}

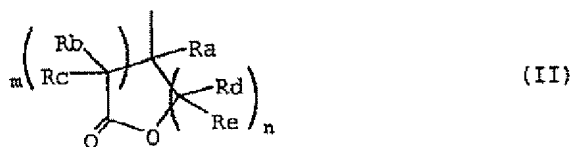
및 R₁₆ 중의 어느 하나가 지환식 탄화수소기를 표시한다; R₁₇~R₂₁은 각각 개별적으로 수소원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시하는데, R₁₇~R₂₁ 중 하나 이상은 지환식 탄화수소기를 표시하고, R₁₉ 및 R₂₁ 중의 어느 하나는 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시한다; R₂₂~R₂₅는 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시하는데, R₂₂~R₂₅ 중의 어느 하나 이상은 지환식 탄화수소기를 표시한다;



여기서, R₁은 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하지만, R₂~R₄ 중의 하나 이상은 히드록시기를 표시한다.)

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 수지(B')가 하기식(II)로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



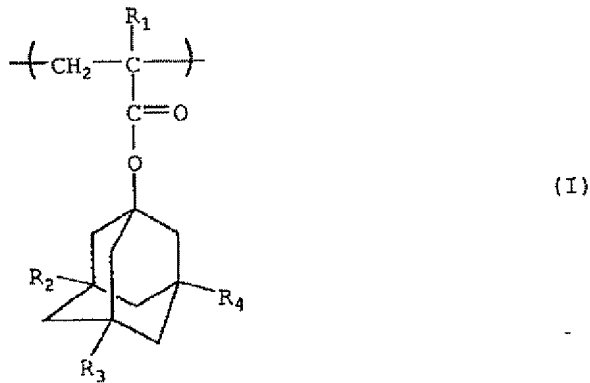
(여기서, Ra~Re은 각각 수소원자나 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하고, m 및 n은 각각 개별적으로 0~3인 정수를 표시하는데, m+n은 2~6의 정수이다.)

청구항 6.

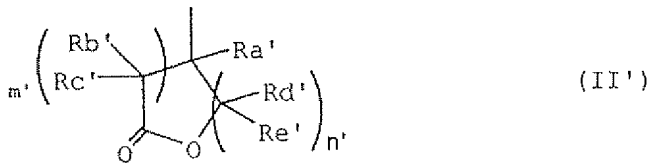
화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A); 및

하기식(I)으로 표시되는 반복단위와, 하기식(II')로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 함유하는 수지(B");

로 이루어진 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



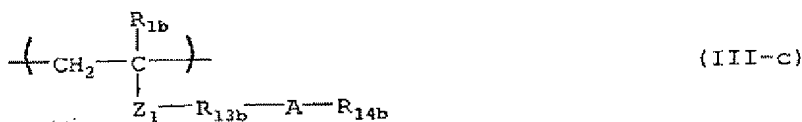
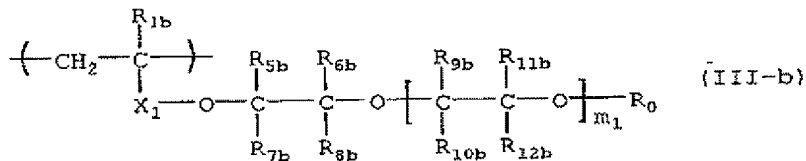
(여기서, R₁은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, R₂~R₄중의 하나 이상은 히드록시기를 나타낸다;

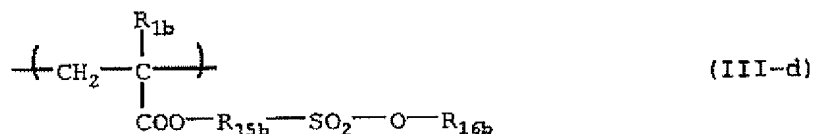


여기서, Ra'는 수소원자나 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하는데, m'는 0이나 2이고, Ra'는 탄소수 1~4인 알킬기를 표시한다; Rb'~Re'는 각각 개별적으로 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시한다; m'은 0~2인 정수를 표시한다; n'는 1~3인 정수를 표시하는데, m'+n'은 1~5의 정수이다.)

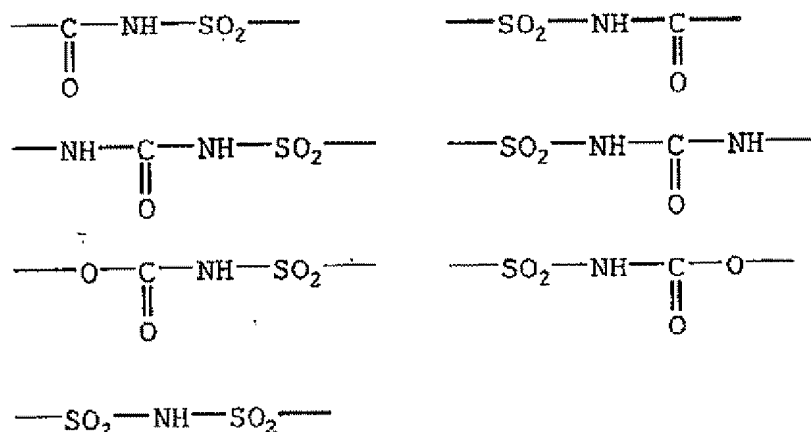
청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 수지(B'')가 하기식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위를 1종 이상 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.





여기서, R_{1b}는 식(I)에서의 R₁과 동일한 의미를 갖는다; R_{5b}~R_{12b}는 각각 개별적으로 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시한다; R₀는 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; m₁은 1~10의 정수를 표시한다; X₁은 단일결합, 치환체를 가질 수도 있는 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴렌기 또는 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 설폰아미도기, 우레탄기, 우레아기 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 산의 작용으로 분해될 수 없는 2가의 기를 표시한다; Z₁은 단일결합이나, 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 알킬렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{13b}는 단일결합이나, 알킬렌기, 아릴렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{15b}는 알킬렌기, 아릴렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{14b}는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; R_{16b}는 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알케닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; A는 하기 관능기 중의 어느 하나를 표시한다.)



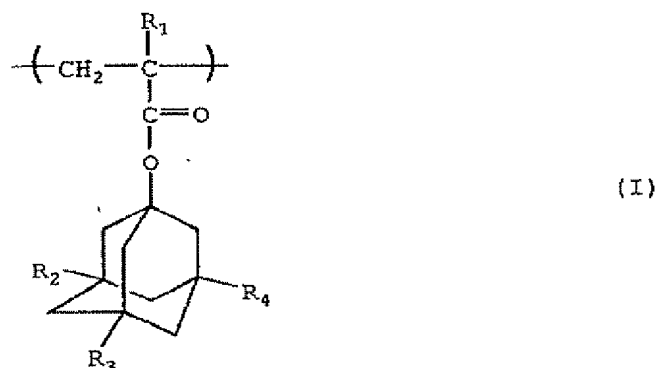
청구항 8.

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

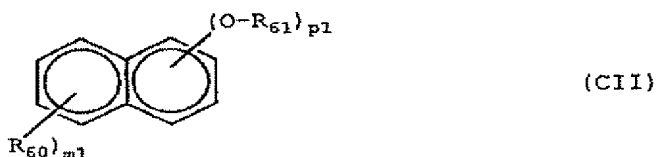
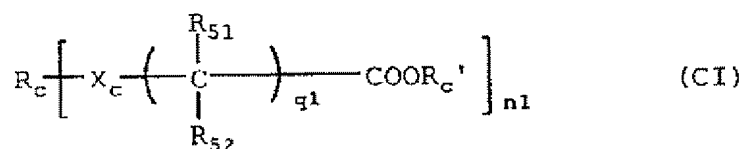
하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

하기식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물(C)

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



(여기서, R₁은 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 표시하고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, R₂~R₄중의 어느 하나 이상은 히드록시기를 표시한다;



식(CI)에서, X_c는 -O-, -S-, -N(R₅₃)- 또는 단일결합을 표시하고, R₅₁, R₅₂ 및 R₅₃는 각각 개별적으로 수소원자나 알킬기를 표시하고, R'_c는 -COOR'_c의 형태로 산분해성기를 구성하는 기를 표시하고, R_c는 가교를 함유하는 탄화수소기를 갖는 n1가 잔기 또는 나프탈렌 고리를 표시하고;

식(CII)에서 R₆₀은 수소원자, 또는 알킬기를 표시하고, R₆₁은 -O-R₆₁의 형태의 산분해성기를 구성하는 기를 표시하고, m1, n1 및 p1은 각각 개별적으로 1~4인 정수를 표시하고, q1은 0~10인 정수를 표시한다.)

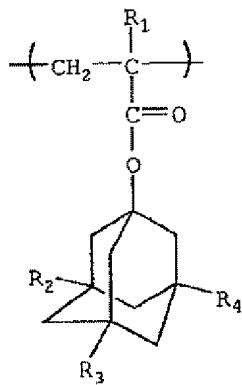
청구항 9.

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

산의 작용으로 분해되어 설폰산을 발생할 수 있는 화합물(E);

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



(I)

(여기서, R₁은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, R₂~R₄중의 하나 이상은 히드록시기를 나타낸다.)

청구항 10.

제9항에 있어서, 불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 및 불소와 규소를 모두 함유하는 계면활성제로부터 선택되는 1종의 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용ポジ티브 포토레지스트 조성물.

청구항 11.

제9항에 있어서, 질소함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용ポジ티브 포토레지스트 조성물.

청구항 12.

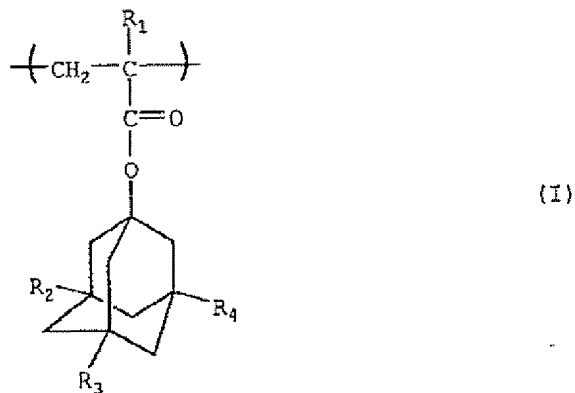
제11항에 있어서, 상기 질소함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-엔테넨, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 물포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용ポジ티브 포토레지스트 조성물.

청구항 13.

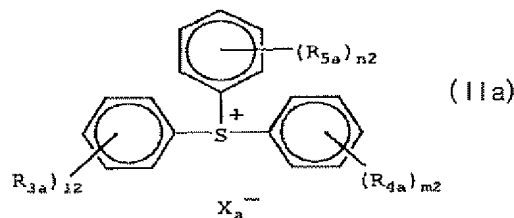
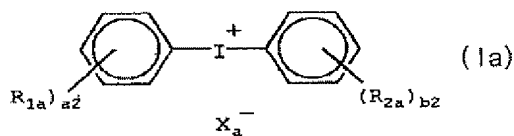
하기식[Ia]나 [IIa]으로 표시되며, 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A); 및

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리 현상액에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B);

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용ポジ티브 포토레지스트 조성물.



(여기서, R_1 은 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, $R_2 \sim R_4$ 는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, $R_2 \sim R_4$ 중의 하나 이상은 히드록시기를 나타낸다;



여기서, $R_{1a} \sim R_{5a}$ 는 각각 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아실기, 치환체를 가질 수도 있는 아실옥시기, 니트로기, 할로젠원자, 히드록시기 또는 카르복실기를 표시한다; a_2 , b_2 및 l_2 는 각각 1~5인 정수를 표시한다; m_2 및 n_2 는 각각 0~5인 정수를 표시하는데, R_{1a} 및 R_{2a} 중 어느 하나 이상이 탄소수 5개 이상인 치환체를 보유할 수도 있는 알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 보유할 수도 있는 아실기, 또는 치환체를 보유할 수도 있는 아실옥시기를 나타내고, $l_2 + m_2 + n_2 = 1$ 일 경우에 R_{3a} 는 치환체를 보유할 수도 있는 알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 보유할 수도 있는 아실기 또는 치환체를 보유할 수도 있는 아실옥시기를 표시한다; X_a 는 $R_a - SO_3$ 를 표시한다; R_a 는 치환체를 보유할 수도 있는 지방족 탄화수소기나 치환체를 보유할 수도 있는 방향족 탄화수소기를 표시한다.)

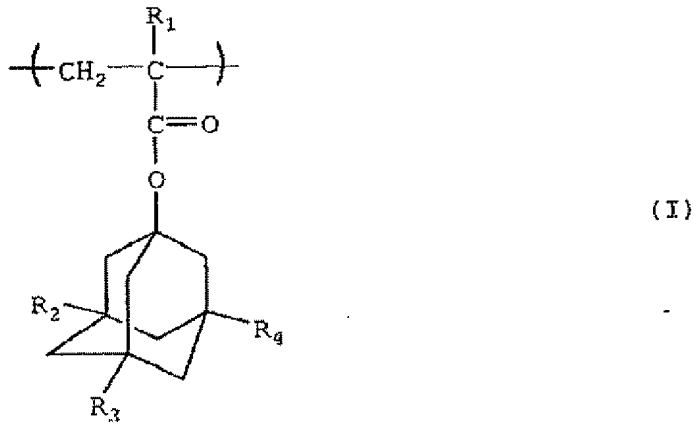
청구항 14.

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

전체 용매를 기준으로 해서 60~90중량%의 양으로 에틸 락테이트(a), 및 전체 용매를 기준으로 해서 10~40중량%의 양으로 에틸 3-에톡시프로피오네이트(b)를 함유하는 용매(S1);

로 이루어진 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



(여기서, R_1 은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, $R_2 \sim R_4$ 는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, $R_2 \sim R_4$ 중의 하나 이상은 히드록시기를 나타낸다.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 용매(S1)은 비점이 180℃ 이상이고, 용해도 파라미터가 12이상인 용매(c)를 전체 용매를 기준으로 해서 1~20중량%의 양으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 용매(c)가 γ -부티로락톤, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

청구항 17.

제14항에 있어서, 불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 및 불소와 규소를 모두 함유하는 계면활성제로부터 선택되는 1종의 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 18.

제14항에 있어서, 질소함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 질소함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-언데센, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 물포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 20.

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

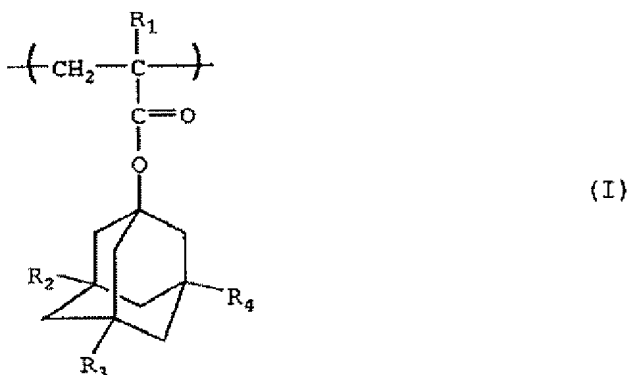
하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

전체 용매를 기준으로 해서 60~90중량% 양으로 하기 표시된 제 1용매(a), 전체 용매를 기준으로 해서 10~40중량% 양으로 하기 표시된 제2용매(b)를 함유하는 용매(S2);

로 이루어진 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

에틸락테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트 및 2-헵타논으로부터 선택되는 1종 이상의 제1용매(a); 및

20℃에서 점도가 1cps이하인 제2용매(b);



(여기서, R₁는 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시하고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하지만, R₂~R₄중의 적어도 하나가 히드록시기를 표시한다.)

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 용매(S2)는 비점이 180℃이상이고 용해도 파라미터가 12이상인 제3용매(c)를 전체 용매를 기준으로 해서 1~20중량%의 양으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 제3용매(c)가 γ-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

청구항 23.

제20항에 있어서, 불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 및 불소와 규소를 모두 함유하는 계면활성제로부터 선택되는 1종의 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 24.

제20항에 있어서, 질소함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 25.

제24항에 있어서, 상기 질소 함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-인데센, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸 린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 물포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

본 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초LSI 및 고용량 마이크로칩의 제작 등의 초미세-리소그래피 공정 및 기타 광가공 공정에 사용되는 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세히는, 본 발명은 엑시머 레이저 광선을 포함하는 원자외선 영역, 특히 250 nm 이하 영역의 광을 사용하여, 대단히 정밀한 패턴을 형성할 수 있는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근에, 집적회로의 집적도가 점점 더 향상되어 가고 있어, 초LSI와 같은 반도체 기판의 생산시에 1/2 미크론 이하의 폭을 갖는 라인으로 이루어진 초미세 패턴이 가공되어야 한다. 이러한 요구사항을 충족시키기 위해서, 포토리소그래피용 노광 장치에 사용되는 파장이 점점 짧아지고 있으며, 현재에는 원자외선들 중에서 짧은 파장을 갖는 엑시머 레이저 광(예를 들어, XeCl, KrF, ArF)의 사용에 관한 연구가 진행되어 오고있다.

이러한 파장 영역을 사용하는 리소그래피용 패턴의 형성시에 화학증폭계 레지스트가 사용된다.

일반적으로 상기 화학증폭계 레지스트는 대략 3개로 구분할 수 있는데, 이것은 소위 2-성분계, 2.5-성분계 및 3-성분계이다. 상기 2-성분계는 광화학적 분해에 의해서 산을 발생할 수 있는 화합물(이하, 이를 "광-산 발생제"라고 함)과 바인더 수지의 조합을 사용한다. 이러한 바인더 수지는 한 분자내에 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액내에서 수지의 용해도를 증가시킬 수 있는 기를 갖고 있는 수지(또한, 이것을 산-분해성기라고 함)이다. 상기 2.5-성분계는 상기 2-성분계에 부가적으로 산-분해성기를 갖는 저분자 화합물을 함유한다. 상기 3-성분계는 광-산 발생제, 알칼리-가용성 수지 및 상기한 저분자 화합물을 함유한다.

상기 화학증폭계 레지스트는 자외선이나 원자외선의 조사 하에서 사용되는 포토레지스트로 적당하지만, 여전히 각각의 용도에 따라 요구되는 특성에 대처할 필요가 있다. 예를 들면, KrF 엑시머 레이저광의 248nm의 광을 사용하는 경우에, 히드록시스터렌계 중합체에 아세탈기나 케탈기를 도입하여 얻어지는 중합체를 사용한 특히 흡광성이 감소되는 레지스트 조성물이 JP-A-2-141636(여기서, "JP-A"라는 것은 "심사되지 않은 일본국 특허출원"을 의미한다.), JP-A-2-19847, JP-A-4-219757, JP-A-5-281745 등에 제안되어 있다. 또한, t-부톡시카르보닐옥시나 p-테트라하이드로피라닐옥시기를 산분해성기로 사용하는 비슷한 조성물이 JP-A-2-209977, JP-A-3-206458, 및 JP-A-2-19847에 제안되어 있다.

이러한 조성물은 KrF 엑시머 레이저의 248nm의 광을 사용하는 경우에 적합하지만, ArF 엑시머 레이저를 광원으로 사용할 경우에는, 실질적으로는 여전히 흡광성이 지나치게 커지므로 감도가 저하한다. 이와 더불어, 해상력의 감퇴, 초점 허용범위나 패턴 프로파일과 같은 다른 문제가 발생하게 되므로, 이에 대해 개선이 필요하다.

ArF 광원용 포토레지스트 조성물로서, 건조 에칭 내성을 부여하기 위해서 지환식 탄화수소 부위가 주입되어 있는 수지가 제안되어 있다. 상기 수지의 예로는 아크릴산이나 메타크릴산과 같은 카르복실산 부위를 갖는 단량체 또는 한분자내에 히드록시기나 시아노기를 갖는 단량체와 지환식 탄화수소기를 갖는 단량체를 공중합시킴으로써 얻어지는 수지가 있다.

건조 에칭 내성을 부여하기 위해서 ArF 광원용 포토레지스트 조성물에 도입된 상기 지환식 탄화수소 부위로 인해서, 상기 계가 바람직하지 않게 그소수성을 띠게 되어, 그 결과 상기 레지스트는 지금까지 레지스트용 현상액으로 널리 사용되어온 수산화 테트라메틸암모늄 수용액(이하, "TMAH" 라고 함)으로 현상될 수 없고, 또한, 상기 레지스트가 현상시에 기판으로부터 분리되는 것과 같은 현상이 일어날 수도 있다.

상기 레지스트의 소수성화를 극복하기 위한 시도로써, 이소프로필 알콜과 같은 유기 용매를 현상액 내에 혼합시킨다. 이것으로 확실한 결과를 얻을 수 있지만, 여전히 상기 레지스트 필름이 팽창하거나 공정이 복잡해지는 것과 같은 문제가 발생된다. 상기 레지스트를 개선시키기 위한 측면에서, 다수 기술들이 제안되어 오고 있는데, 예를 들어 다양한 지환식 탄화수소 부위에 인해 발생하는 소수성화는 친수성기를 주입함으로써 보완시킨다는 기술이 제안되어 있다.

JP-A-10-10739에는 주쇄에 노르보르넨 고리(norbornene ring)와 같은 지환식 구조를 갖는 단량체, 말레인산 부수물 및 카르복실기를 갖는 단량체를 중합함으로써 얻어진 중합체를 함유하는 에너지-감수성(energy-sensitivity) 레지스트 물질이 공개되어 있다. JP-A-10-111569에는 주쇄에 지환식 골격을 갖는 수지를 함유하는 감방사선성 수지 조성물 및 감방사선성 산-발생제가 공개되어 있다. JP-A-11-109632에는 극성기를 함유한 지환식 관능기 및 산-분해성기를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 사용이 공개되어 있다.

일반적으로, 현상성과 연관되어 있는 상기 문제들은 아크릴산이나 메타크릴산과 같은 카르복실산 부위를 갖는 단량체 또는 한분자내에 히드록시기나 시아노기를 갖는 단량체를, 지환식 탄화수소 기를 갖는 단량체와 공중합시킴으로써 해결하고자 하였다. 그러나, 그 결과가 반드시 만족스러웠던 것은 아니다.

아크릴계 단량체의 측쇄에 지환식 탄화수소 자리를 도입하는 상기의 방법 이외에, 중합체 주쇄의 지환식 탄화수소 부위를 사용하여 건조 에칭 내성을 부여하는 방법이 또한 연구되고 있다.

또한, JP-A-9-73173, JP-A-9-90637, 및 JP-A-10-161313에 지환식기를 함유하는 구조 및 알칼리 가용성기가 산으로부터 이탈될 때 알칼리 가용성이 되게 하는 구조단위에 의하여 보호되는 알칼리-가용성기를 함유한 산감수성(acid-sensitive) 화합물을 사용한 레지스트 재료가 공개되어 있다.

JP-A-11-109632에는 감방사선성 재료내에 지환식 극성기를 함유하는 극성기 및 산분해성기를 함유하는 수지의 사용이 개시되어 있다.

한편, JP-A-8-248561에는 광-산 발생제 및 상기 광-산 발생제로부터 발생된 산에 의해서 새로운 산을 발생시킬 수 있는 산-증가제로 이루어진 광-반응성(photo-reactive) 조성물이 공개되어 있다. SPIE, vol. 3049, pp. 76-82에는 산발생제, 부분적으로 보호되는 지환식 중합체 및 산-증가제를 함유하는 193-nm 리소그래피용 화학증폭계 레지스트가 공개되어 있다.

원자의외선 노광용 포토레지스트에 사용되는 산-분해성기를 함유하는 수지는 일반적으로 한분자내에 지방족 고리형 탄화수소기를 동시에 보유한다. 따라서, 상기 수지는 소수성을 띠게 되고, 그로 인한 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 상기한 것과 같은 다양한 기술들이 적극적으로 검토되고 있지만, 이러한 기술들은 여전히 여러면(특히, 현상성)에서 불충분해서 개선이 시급하다.

즉, 노광용 광원으로 예를 들면 ArF 엑시머 레이저(193nm)와 같은 단파장의 원자의외선을 방출하는 광원을 사용하는 이러한 기술은 여전히 현상성의 측면에서 개선의 여지가 있다. 상세히 말하자면, 현상 결점이 발생할 수도 있거나 스کم(현상 잔기)이 발생할 수도 있다. 더욱이, 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도 또한 개선될 필요가 있다. 최근에 각 장치에 다양한 패턴이 함유되는 경향이 있으므로 다양한 성능을 보유하는 레지스트가 필요하다. 이러한 성능중의 하나가 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도이다. 보다 상세하게는, 장치에는 라인이 밀집되어 있는 부분, 라인과 비교하여 공간이 넓은 패턴 및 고립된 라인들이 있다. 따라서, 고 재생성으로 다양한 라인들을 용해시키는 것이 중요하다. 하지만, 다양한 라인의 재생은 광학적 인자들 때문에 쉽게 이루어질 수 없고, 상기 레지스트는 현재 이러한 문제를 해결하는 데에 아직까지 성공하지 못하고 있다. 특히, 지환식기를 함유한 상기한 레지스트 계는 상기 고립 패턴 및 밀집 패턴 사이의 재생성에 있어서 현저하게 변화하고 있고, 개선의 여지가 남아있다.

상기한 대로, 최근의 장치들은 다양한 패턴들을 함유하고 있고, 이로 인해 다양한 성능을 보유한 레지스트가 필요한 실정이다. 이러한 성능들 중에 고립된 라인패턴의 넓은 탈초점 관용도가 있다. 장치에 있어서, 고립된 라인이 존재하고, 이로 인해 고립된 라인을 고재생적으로 용해시키는 것이 중요하다. 하지만, 고립된 라인의 재생은 광학인자로 인해 쉽게 이루어지지 않고, 또한, 현재까지 상기 레지스트는 이러한 문제를 성공적으로 해결하지 못하고 있다. 특히, 지환식 기를 보유하고 있는 상기한 레지스트계는 고립된 패턴의 탈초점 관용도가 아주 좁아서, 이에 대한 개선이 요구되고 있다.

더욱 미세한 반도체칩에 대한 최근의 수요에 따라, 이러한 미세한 반도체를 설계하는 패턴이 0.13~0.35nm의 미세한 영역에까지 도달해있다. 하지만, 여기에 사용되는 조성물은 패턴의 해상력이 라인 패턴의 가장자리 조도와 같은 인자 등에 의해 억제되는 그런 문제가 있다. 여기서, 사용된 "가장자리 조도"라는 용어는, 레지스트 라인 패턴의 상부 및 저부 가장자리가, 레지스트의 특성으로 인해서 라인방향에 대해 수직인 방향으로 불규칙적으로 동요하는 것을 의미하는데, 이때 패턴을 상부에서 똑바로 보았을 때 가장자리가 불규칙하게 보인다.

상기한 대로, 산-분해성기를 보유하는 수지는 일반적으로 한분자내에 지방족 고리형 탄화수소기를 동시에 함유한다. 이런 경향으로 인하여, 사실상 결과적인 수지가 소수성을 띠게된다. 한편, 함께 사용되는 광산발생제로는, 오늄염 화합물이 폭넓게 사용되고, 일말의 결과가 얻어진다. 하지만, 종래부터 사용된 오늄염 화합물은 그 이유가 공지되어 있지않다 할지라도, 딱도가 발생하거나 시간이 지남에 따라 불용성 물질이 침전되는 그러한 바람직하지 않은 상용성을 나타내고, 결과적으로 저장안정성이 문제가 된다. 더욱이, 이러한 화합물은 시간의 경과에 따라 감도가 감소되고, 따라서 이런 부분에 있어서도 개선의 여지가 있다.

나프토퀴논디아지드/노볼락 수지계 포지티브 포토레지스트의 도포용매로는, 글리콜 에테르, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올과 같은 글리콜 에테르 에스테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트와 같은 글리콜 에테르 에스테르의 초산염이 두루 사용되어지고 있다.

하지만, 이러한 용매는 유독성, 코팅성, 용액의 저장안정성, 레지스트의 상용성 등과 같은 문제가 있어서, 이에 관한 개선이 요구된다.

코팅성, 용액의 저장안정성 및 레지스트의 성능은 바인더 중합체 및 광산발생제와 같은 구성성분에 기인한 특성이며, 동시에 용매에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 이와 같이 레지스트 용매는 코팅성, 용액의 저장안정성, 안전성, 레지스트 성능 및 현상결점에 있어서 모든 요구사항을 충족시킬 필요가 있지만, 상기 용매가 지환식 탄화수소 골격을 갖는 중합체를 사용하는 화학중폭형 레지스트용이라는 사실은 거의 알려져 있지 않다.

삭제

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 제1 목적은 원자의선, 특히 ArF 엑시머 레이저광을 사용하는 상기한 초미세 광가공 공정의 본래의 성능을 개선하는 기술상의 문제를 해결하는 것이고, 보다 상세하게는 감도, 해상력, 건조에칭 내성 및 기판과의 밀착성이 우수하고, 현상시에 발생하는 문제, 즉 현상결점이나 스컴의 발생의 문제가 없고, 라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도가 우수한 원자의선 노광용 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 제2목적은 고립된 라인 패턴의 탈초점 관용도가 우수하고 넓은 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 제3목적은 고해상력이 있고, 패턴의 가장자리 조도가 개선된 화학중폭형 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 제4목적은 유기용매에 용해시켰을 때 저장안정성이 우수한 용액을 제공하는 수지와의 양호한 상용성을 나타내고, 단파장 광원에서 고감도 및 고해상력을 확보할 수 있는 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 제5목적은 감도, 해상력, 건조에칭 내성 및 기판과의 밀착성이 우수하고, 현상시에 발생하는 문제, 즉, 현상결점이나 가장자리 조도의 발생이 없고, 라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도가 우수한 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

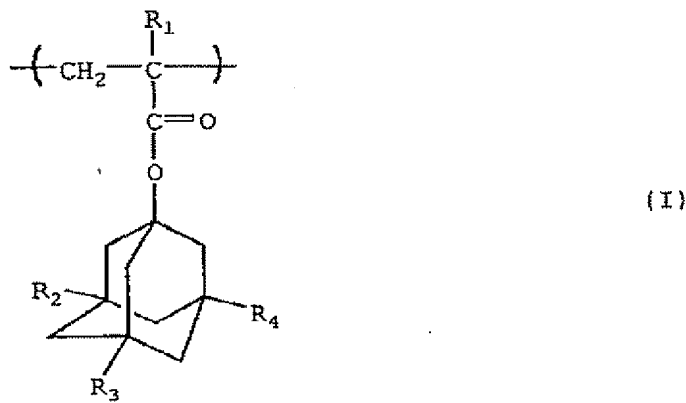
포지티브 화학증폭계에 있어서, 레지스트 조성물의 구성물질에 대한 집중적인 연구의 결과로, 본 발명자는, 본 발명의 목적이 특정한 산-분해성 수지 및 특정한 첨가제를 사용함으로써 달성될 수 있다는 것을 알았다. 본 발명은 이러한 발견을 기초로 하여 달성된다.

보다 상세하게는, 본 발명의 제1목적은 본 발명의 제1양태에 따른 하기 구성으로 달성될 수 있다.

(1) 화학선(actinic rays)이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A),

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B), 및

불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제(D)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물:



여기서, R₁은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하지만, R₂~R₄중의 적어도 하나는 히드록시기를 나타낸다.

(2) (1)에 있어서, 질소-함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

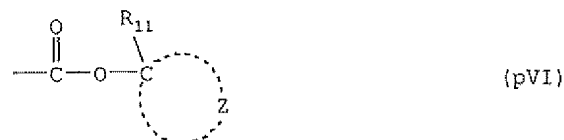
(3) (2)에 있어서, 상기 질소-함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]-7-엔데센, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 몰포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

상기 본 발명의 제2목적은 본 발명의 제2양태에 따른 하기 구성으로 달성될 수 있다.

(4) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생하는 화합물(A); 및

하기식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 지환식 탄화수소 구조를 함유하는 기 중 적어도 하나에 의해 보호되는 알칼리-가용성기를 갖는 반복단위와 하기식(I)로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B);

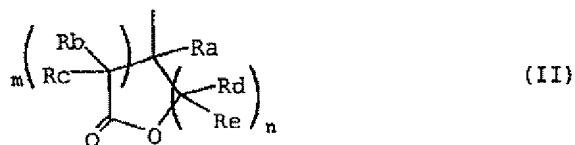
로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



삭제

여기서, R_{11} 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 표시한다; Z는 탄소 원자와 아울러 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다; $R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시하는데, $R_{12} \sim R_{14}$ 중의 적어도 어느 하나 또는 R_{15} 및 R_{16} 중의 어느 하나가 지환식 탄화수소기를 표시한다; $R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 개별적으로 수소원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시하는데, $R_{17} \sim R_{21}$ 중의 적어도 하나가 지환식 탄화수소기를 표시하고, R_{19} 및 R_{21} 중의 어느 하나가 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시한다; $R_{22} \sim R_{25}$ 는 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기나 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소기를 표시하는데, $R_{22} \sim R_{25}$ 중의 적어도 어느 하나가 지환식 탄화수소기를 표시한다.

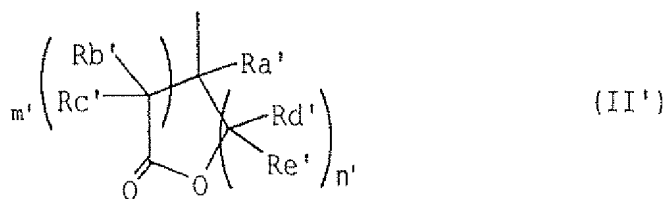
(5) (4)에 있어서, 상기 수지(B')가 하기식(II)로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



여기서, Ra~Re는 각각 수소원자나 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하고, m 및 n은 각각 개별적으로 0~3인 정수를 표시하는데, m+n은 2~6의 정수이다.

(6) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A); 및

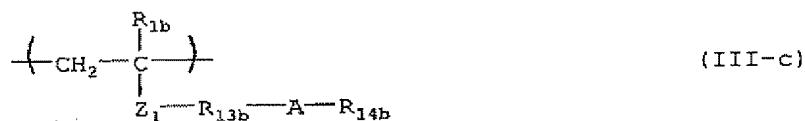
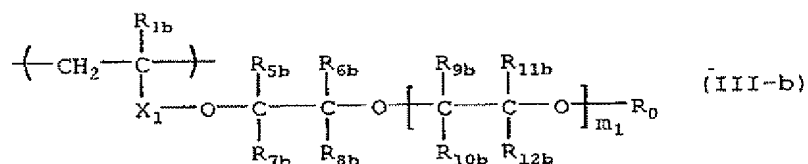
하기식(I)으로 표시되는 반복단위와, 하기식(II')로 표시되는 가를 갖는 반복단위를 함유하는 수지(B");
로 이루어진 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

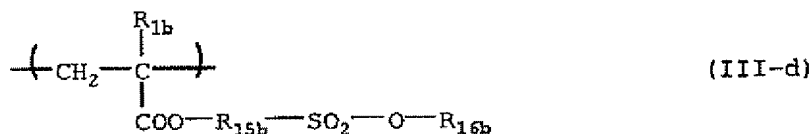


삭제

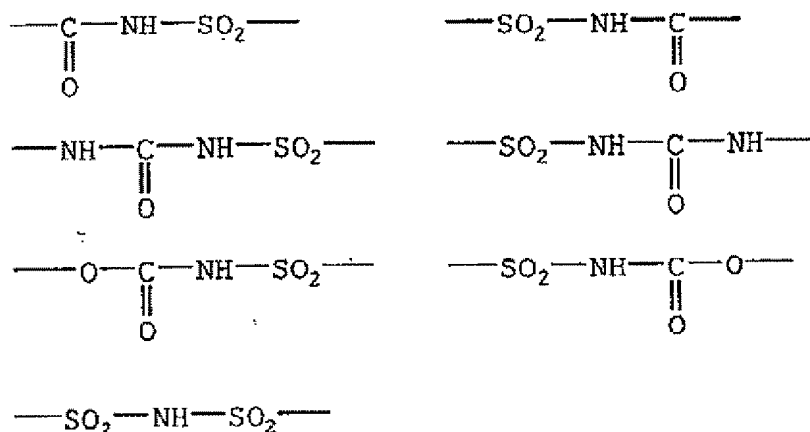
여기서, Ra'는 수소원자나 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하는데, m'이 0이나 2이고, Ra'가 탄소수 1~4인 알킬기를 표시한다; Rb'~Re'는 각각 개별적으로 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시한다; m'은 0~2인 정수를 표시한다; n'은 1~3인 정수를 표시하는데, m'+n'은 1~5의 정수이다.

(7) (6)에 있어서, 상기 수지(B")가 하기식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위를 적어도 1종 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.





여기서, R_{1b}는 식(I)에서의 R₁과 동일한 의미를 갖는다; R_{5b}~R_{12b}는 각각 개별적으로 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시한다; R₀는 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; m₁은 1~10의 정수를 표시한다; X₁은 단일결합, 치환체를 가질 수도 있는 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 아틸렌기 또는 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마도기, 설폰아미도기, 우레탄기, 우레아기 및 이들의 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 산의 작용으로 분해될 수 없는 2가의 기를 표시한다; Z₁은 단일결합이나, 에테르기, 에스테르기, 아마도기, 알킬렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{13b}는 단일결합이나, 알킬렌기, 아틸렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{15b}는 알킬렌기, 아틸렌기 및 이것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다; R_{14b}는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; R_{16b}는 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알케닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 아탈킬기를 표시한다; 및 A는 하기 관능기 중의 어느 하나를 표시한다:



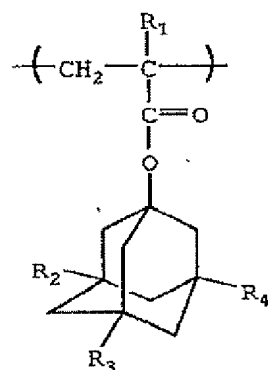
상기한 다양한 특성을 관찰함으로써 집중적인 연구를 한 결과, 본 발명의 발명자는 이하에 설명할 지환식기를 보유하는 특정수지와 특정한 첨가제를 사용함으로써 본 발명의 제3목적이 달성될 수 있다는 것을 알게 되었다. 본 발명은 이러한 발견을 토대로 달성된다.

보다 상세하게는, 본 발명은 본 발명의 제3양태에 따른 하기 구성을 갖는다.

(8) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A),

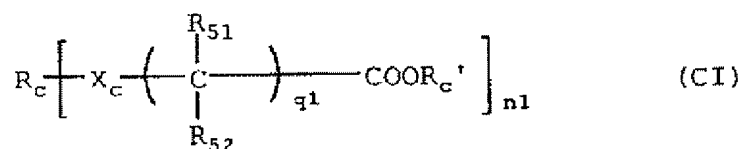
하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B), 및

하기식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물(C)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포토티브 포토레지스트 조성물.

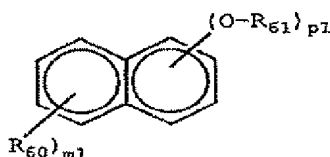


(I)

여기서, R_1 은 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 표시하고, $R_2 \sim R_4$ 는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하지만, $R_2 \sim R_4$ 중의 적어도 어느 하나는 히드록시기를 표시한다.



(CI)



(CII)

식(CI)에서, X_c 는 $-O-$, $-S-$, $-N(R_{53})-$ 또는 단일결합을 표시하고, R_{51} , R_{52} 및 R_{53} 는 각각 개별적으로 수소원자나 알킬기를 표시하고, R_c '는 $-COOR_c'$ 의 형태로 산분해성기를 구성하는 기를 표시하고, R_c 는 가교를 함유하는 탄화수소기를 갖는 $n1$ 가 잔기 또는 나프탈렌 고리를 표시하고; 식(CII)에서 R_{60} 은 수소원자, 또는 알킬기를 표시하고, R_{61} 은 $-O-R_{61}$ 의 형태의 산분해성기를 구성하는 기를 표시하고, $m1$, $n1$ 및 $p1$ 은 각각 개별적으로 1~4인 정수를 표시하고, $q1$ 은 0~10인 정수를 표시한다.

또한, 본 발명의 제3목적은 본 발명의 제4양태에 따른 하기 구조로 달성될 수 있다.

(9) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A),

식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B), 및

산의 작용으로 분해되어 설폰산을 발생할 수 있는 화합물(E)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(10) (9)에 있어서, 불소-함유 계면활성제 및/또는 규소-함유 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(11) (9)에 있어서, 질소-함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

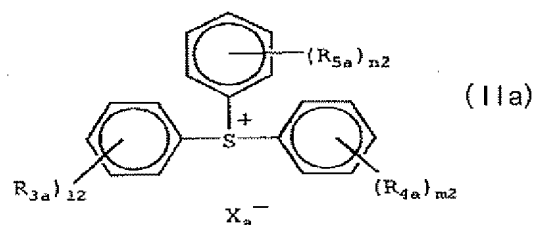
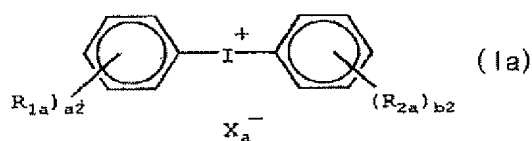
(12) (11)에 있어서, 상기 질소-함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-엔데센, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸 린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 몰포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

포지티브 화학증폭계의 레지스트 조성물의 구성물질에 대하여 집중적으로 연구한 결과, 본 발명자는 본 발명의 제4목적이 특정한 산-분해성 수지 및 특정한 광-산 발생제를 사용함으로써 달성될 수 있다는 것을 알게 되었다. 본 발명은 이러한 발견을 토대로 하여 이루어지고 있다.

보다 상세하게는, 본 발명의 제4목적은 본 발명의 제5양태에 따른 하기 구성으로 달성될 수 있다.

(13) 하기식 [Ia]나 [IIa]으로 표시되며, 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A'); 및

식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리 현상액에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B);로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.



여기서, $R_{1a} \sim R_{5a}$ 는 각각 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아실기, 치환체를 가질 수도 있는 아실옥시기, 니트로기, 할로겐원자, 히드록시기 또는 카르복실기를 표시한다; a_2 , b_2 및 l_2 는 각각 1~5인 정수를 표시한다; m_2 및 n_2 는 각각 0~5인 정수를 표시하는데, R_{1a} 및 R_{2a} 중의 적어도 어느 하나가 탄소수 5개 이상인 치환체를 보유할 수도 있는 알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 보유할 수도 있는 아실기, 또는 치환체를 보유할 수도 있는 아실옥시기를 나타내고, $l_2 + m_2 + n_2 = 1$ 일 경우에 R_{3a} 는 치환체를 보유할 수도 있는 알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시기, 치환체를 보유할 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 보유할 수도 있는 아실기 또는 치환체를 보유할 수도 있는 아실옥시기를 표시한다; X_a 는 R_a-SO_3 를 표시한다; R_a 는 치환체를 보유할 수도 있는 지방족 탄화수소기나 치환체를 보유할 수도 있는 방향족 탄화수소기를 표시한다.

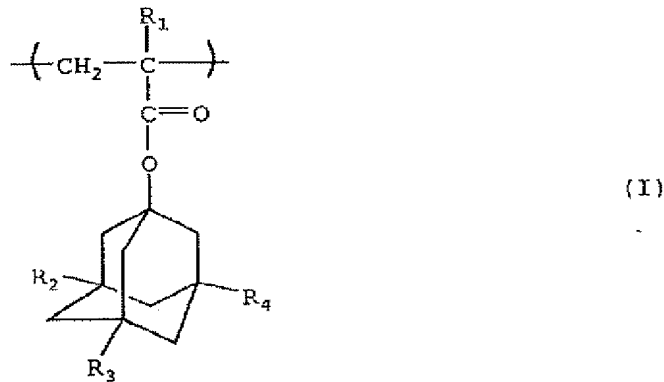
포지티브 화학증폭계의 레지스트 조성물의 구성물질에 대하여 집중적으로 연구한 결과, 본 발명자는 본 발명의 제5목적이 특정한 산-분해성 수지 및 특정한 첨가제를 사용함으로써 달성될 수 있다는 것을 알게 되었다. 본 발명은 이러한 발견을 토대로 하여 이루어지고 있다.

보다 상세하게는, 본 발명의 제5목적은 본 발명의 제6양태에 따른 하기 구성으로 달성될 수 있다.

(14) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A);

하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B); 및

전체 용매를 기준으로 해서 60~90중량%의 양으로 에틸 락테이트(a) 및 전체 용매를 기준으로 해서 10~40중량%의 양으로 에틸 3-에톡시프로피오네이트(b)를 함유하는 용매(S1)를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물:



여기서, R₁는 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 표시하고, R₂~R₄는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하는데, R₂~R₄중의 적어도 하나는 히드록시기를 표시한다.

(15) (14)에 기재된 상기 용매(S1)가 용해도 파라미터가 12이상이고, 비점이 180℃인 용매(c)를 전체 용매를 기준으로 해서 1~20중량%의 양으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

(16) (15)에 기재된 상기 용매(c)가 γ-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

(17) (14)~(16) 중 어느 하나에 있어서, 불소함유 계면활성제 및/또는 규소-함유 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(18) (14)~(17) 중 어느 하나에 있어서, 질소함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

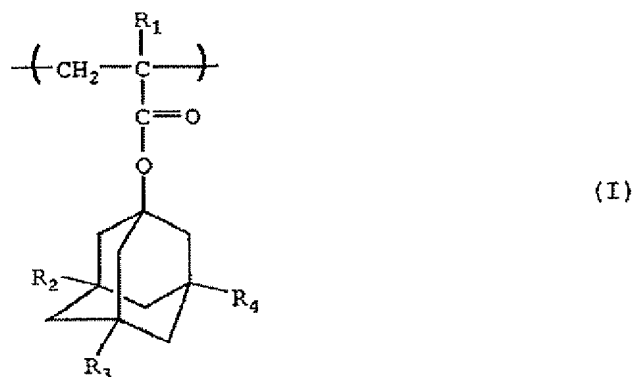
(19) (18)에 있어서, 상기 질소함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-언테센, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 몰포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(20) 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(A), 하기식(I)로 표시되는 반복단위를 갖고, 산의 작용으로 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지(B), 및

전체 용매를 기준으로 해서 60~90중량% 이하의 양으로 하기 표시된 제1용매(a), 전체용매를 기준으로 해서 10~40중량%의 양으로 하기 표시된 제2용매(b)를 함유하는 용매(S2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

에틸락테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트 및 2-헵타논으로부터 선택되는 적어도 1종의 제1용매(a); 및

20℃에서 점도가 1cps이하인 것을 특징으로 하는 제2용매(b);



여기서, R_1 는 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시하고, $R_2 \sim R_4$ 는 각각 개별적으로 수소원자나 히드록시기를 표시하지만, $R_2 \sim R_4$ 중의 적어도 하나가 히드록시기를 표시한다.

(21) (20)에 기재된 상기 용매(S2)가 비점이 180℃이상이고, 용해도 파라미터가 12이상인 제3용매(c)를 전체 용매를 기준으로 해서 1~20중량%의 양으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

(22) (21)에 기재된 상기 제3용매(c)가 γ -부티로락톤, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 수지 조성물.

(23) (20)~(22) 중 어느 하나에 있어서, 불소-함유 계면활성제 및/또는 규소-함유 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(24) (20)~(23) 중 어느 하나에 있어서, 질소-함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

(25) (24)에 있어서, 상기 질소 함유 염기성 화합물이 1,5-디아자바이사이클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로 [5.4.0]-7-엔테센, 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸아미다졸 린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 3차 몰포린 및 힌더드 피페리딘 골격을 보유하는 힌더드 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물.

발명의 구성

본 발명에 사용되는 화합물을 이하에 상세히 설명한다.

화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물(광-산 발생제)

본 발명에 사용되는 상기 광-산 발생제는 화학선이나 방사선의 조사시에 산을 발생하는 화합물이다.

본 발명에 사용되는 화학선이나 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물의 예에는, 광양이온 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제, 염료용 광-탈색제, 광-변색제나 마이크로레지스트에 사용되는, 공지된 광(예를 들어, 200~400nm의 자외선 및 원자의선, 특히 g-선, h-선, i-선, 및 KrF 엑시머 레이저 선), ArF 엑시머 레이저 선, 전자빔, X선, 분자빔 또는 이온빔에 의해서 산을 발생시킬 수 있는 화합물이 있다. 이러한 화합물을 단독으로 또는 조합한 형태 중 어느 하나를 적절하게 선택되어 사용된다.

본 발명에 사용되는 화학선이나 방사선의 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물의 다른 예에는, S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 등에 기재된 디아조늄 염, 미국 특허 4,069,055, 4,069,056 및 Re27,992, JP-A-3-140140 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al., Macromolecules,

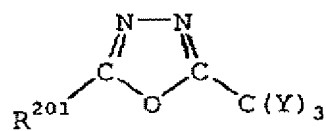
17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., Teh. Proc. conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo, Oct.(1988), 미국 특허 4, 069, 055 및 4,069,056, 등에 기재된 포스포늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6) 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p. 31 (1988), 유럽 특허 104,143, 미국 특허 339,049 및 410, 201, JP-A-2-150848, JP-A-2-296514 등에 기재된 요오드늄염, J. V. Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978), W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), 유럽 특허 370,693, 161,811, 410,201, 339,049, 233,567, 297,443 및 297,442, 미국특허 3,902,114, 4,933,377, 4,760,013, 4,734,444 및 2,833,827, 독일 특허 2,904,626, 3,604,580, 및 3,604,581, JP-A-7-28237, JP-A-8-27102 등에 기재된 셀포늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 등에 기재된 셀레늄염 및 C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo, Oct. (1988) 등에 기재된 아르조늄염과 같은 오늄염; 미국 특허 3,905,815, JP-B-46-4605(여기서, "JP-B"는 심사된 일본 특허 출원을 의미함), JP-A-48-36281, JP-A-55-32070, JP-A-60-239736, JP-A-61-169835, JP-A-61-169837, JP-A-62-58241, JP-A-62-212401, JP-A-63-70243, JP-A-63-298339 등에 기재된 유기성 할로젠 화합물; K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986), JP-A-2-161445 등에 기재된 유기성 금속/유기성 할로젠 화합물; S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987), E. Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965), P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al., J. Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), 유럽 특허 0,290,750, 046,083, 156,535, 271,851, 및 0,388,343, 미국 특허 3,901,710 및 4,181,531, JP-A-60-198538, JP-A-53-133022 등에 기재된 α -니트로벤질형 보호기를 가진 광-산 발생제; M. TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8), G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4), W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints Japan, 37 (3), 유럽 특허 0,199,672, 84,515, 044,115, 618,564 및 0,101,122, 미국 특허 4,371,605 및 4,431,774, JP-A-64-18143, JP-A-2-245756, JP-A-3-140109, 등에 기재된 이미노설포네이트로 대표되는 광화학적으로 분해되어 설포산을 발생하는 화합물, JP-A-61-166544, JP-A-2-71270에 기재된 디설포 화합물, 및 JP-A-3-103854, JP-A-3-103856, 및 JP-A-4-210960 등에 기재된 디아조케토설포 및 디아조설포화합물이 있다.

또한, 상기의 화합물 및 광에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물을, 주쇄나 측쇄에 주입한 화합물이 사용될 수도 있고, 그에 관한 예에는 M. E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982), S. P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988), Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979), 미국 특허 3,849,137, 독일 특허 3,914,407, JP-A-63-26653, JP-A-55-164824, JP-A-62-69263, JP-A-63-146038, JP-A-63-163452, JP-A-62-153853, JP-A-63-146029 등에 기재된 화합물이 있다.

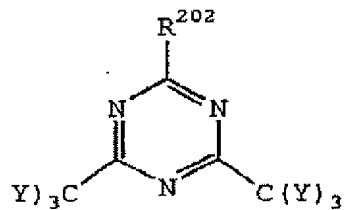
또한, V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970), 미국 특허 3,779,778, 유럽 특허 126,712 등에 기재된 광에 의해서 산을 발생할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다.

화학선이나 방사선의 조사시 분해되어 산을 발생할 수 있는 화합물 중에서, 특히 효과적인 화합물이 이하에 기재되어 있다.

(1) 각각 트리할로메틸기로 치환된 식(PAG1)으로 표시되는 옥사졸 유도체 및 식(PAG2)로 표시되는 S-트리아진 유도체:



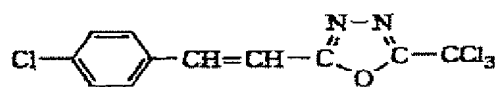
(PAG1)



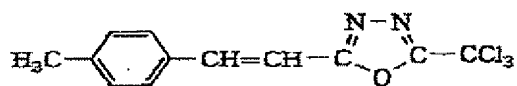
(PAG2)

여기서, R^{201} 은 치환되거나 비치환된 아릴기나 치환되거나 비치환된 알케닐기를 표시하고, R^{202} 은 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 치환되거나 비치환된 알킬기 또는 $-C(Y)_3$ 를 표시하고, Y는 염소원자나 브롬원자를 표시한다.

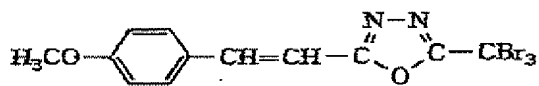
이에 관한 상세한 예에는 이하 화합물이 있지만, 본 발명에 이러한 예에만 결코 한정되는 것은 아니다.



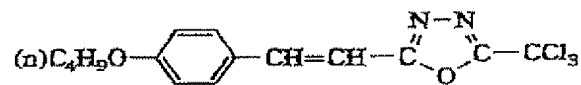
(PAG1-1)



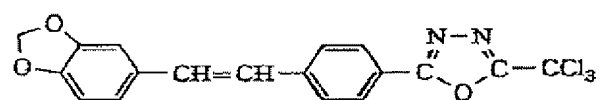
(PAG1-2)



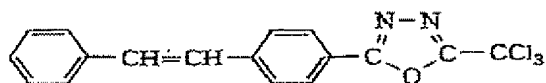
(PAG1-3)



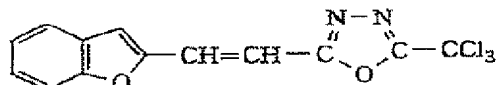
(PAG1-4)



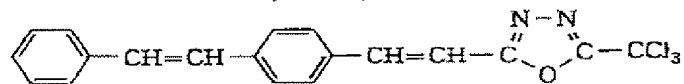
(PAG1-5)



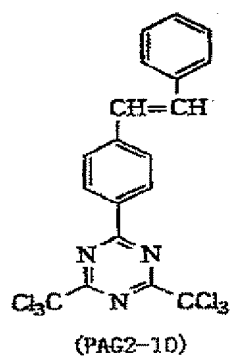
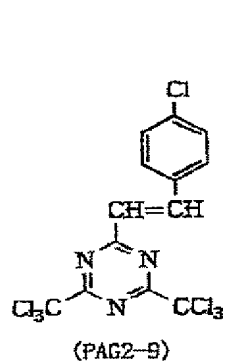
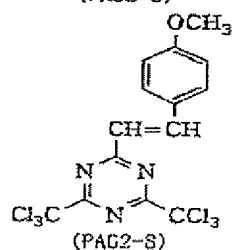
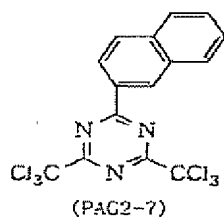
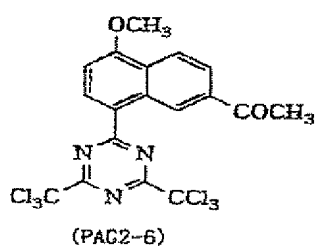
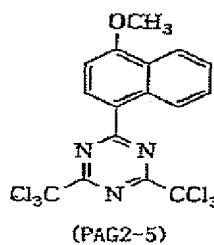
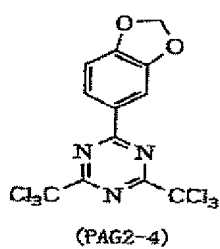
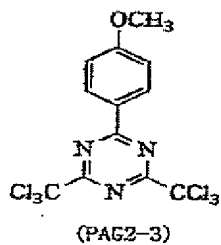
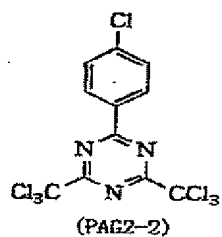
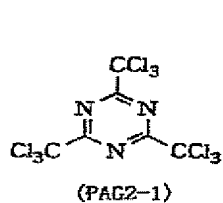
(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)



(2) 식(PAG3)에 의해서 표시되는 요오드늄염 및 식(PAG4)로 표시되는 설포늄염:



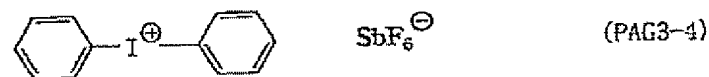
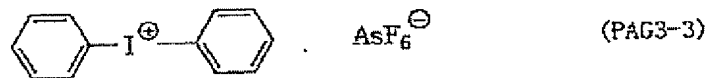
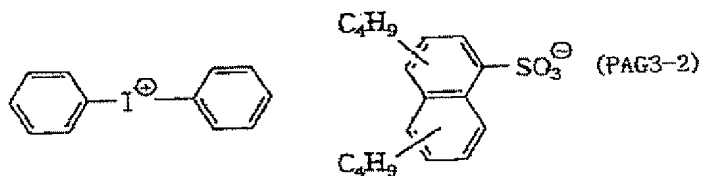
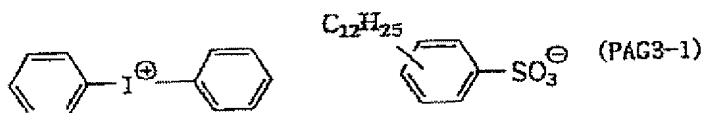
여기서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 개별적으로 치환되거나 비치환된 아릴기를 표시한다(여기서, 상기 치환체로는 알킬기, 할로알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카보닐기, 히드록시기, 머캅토기 또는 할로젠원자가 바람직하다.).

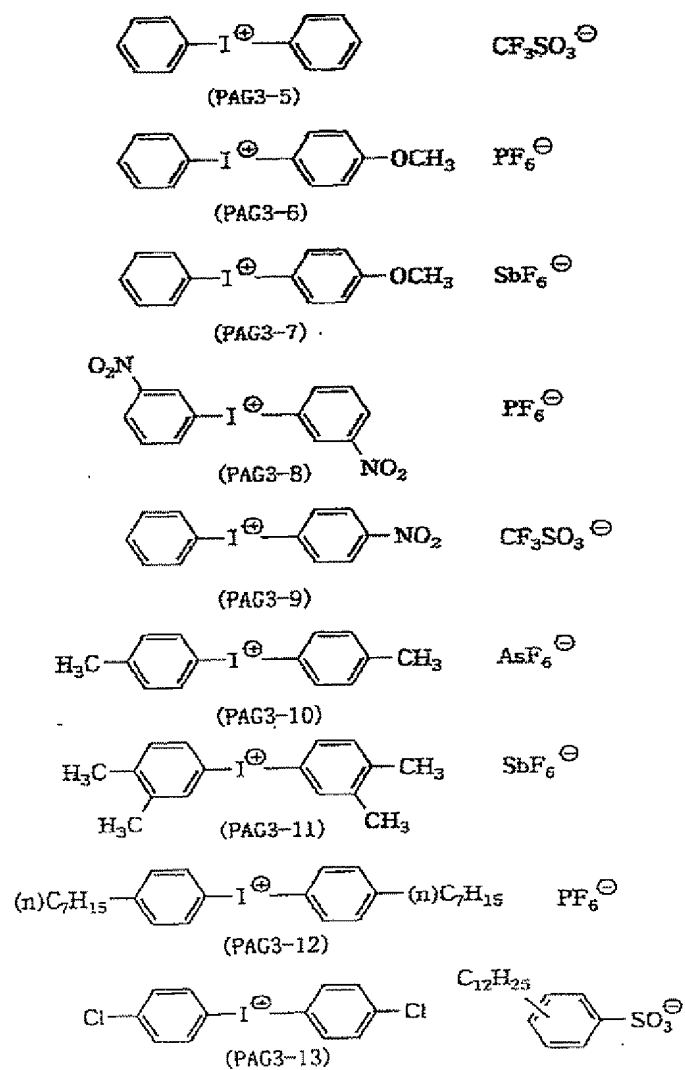
R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 는 각각 개별적으로 치환되거나 비치환된 알킬기 또는 치환되거나 비치환된 아릴기를 표시하는데, 6~14개의 탄소원자를 갖는 아릴기, 1~8개의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 그에 관한 치환된 유도체(여기서, 상기 아릴기에 대한 치환체로 1~8개의 탄소원자를 갖는 알콕시기, 1~8개의 탄소원자를 갖는 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기 또는 할로젠원자가 바람직하고, 상기 알킬기에 대한 치환체로는 1~8개의 탄소원자를 갖는 알콕시기, 카르복실기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하다.)가 바람직하고,

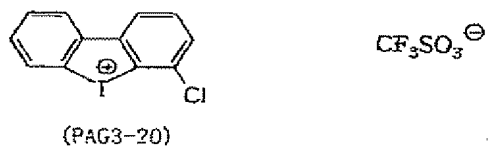
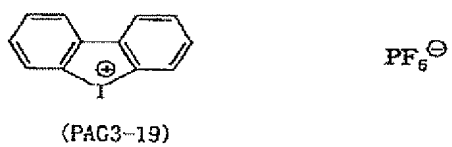
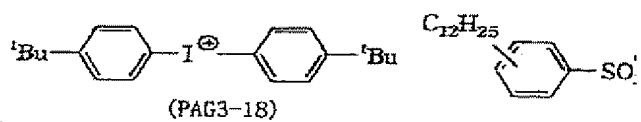
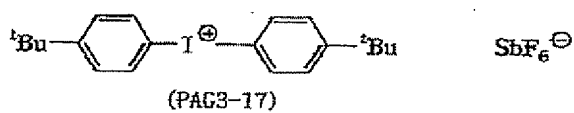
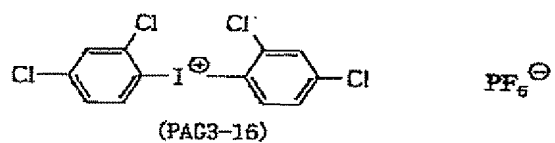
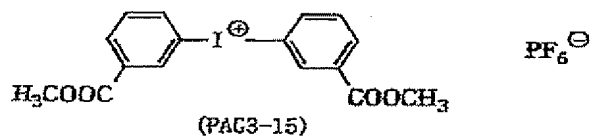
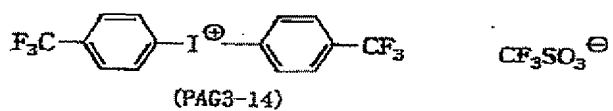
Z^- 는 반대 음이온을 표시하며, 그것의 예로는, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- 및 CF_3SO_3^- 와 같은 퍼플루오로알칸 설펜산 음이온, 펜타플루오로벤젠 설펜산 음이온, 나프탈렌-1-설포네이트 음이온과 같은 축합된 다핵성 방향족 설펜산 음이온, 안트라퀴논 설펜산 음이온 및 설펜산기-함유 염료가 있지만, 상기 음이온이 여기에만 한정되는 것은 아니다.

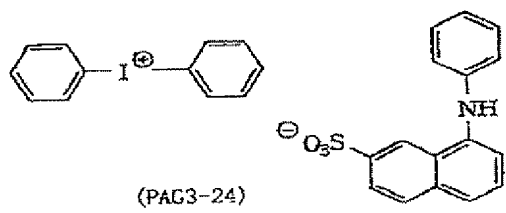
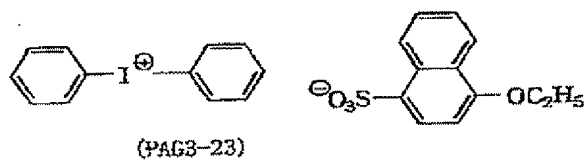
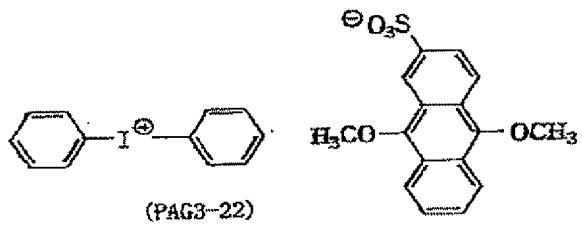
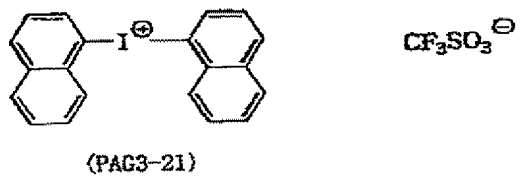
R^{203} , R^{204} 와 R^{205} 중의 어느 두개, 또는 Ar^1 및 Ar^2 은 단일 결합이나 치환체를 통하여 결합될 수도 있다.

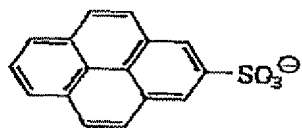
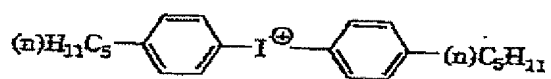
이에 관한 상세한 예에는 이하 화합물이 있지만, 본 발명이 결코 이러한 예에만 한정되는 것은 아니다.



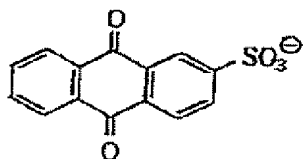
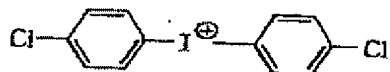




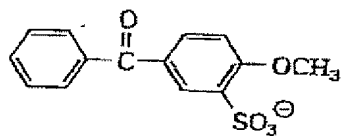
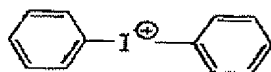




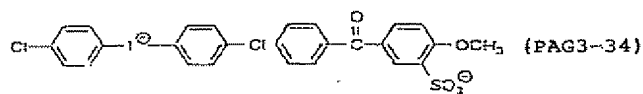
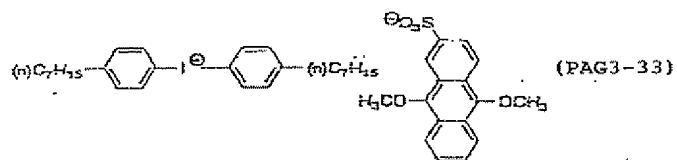
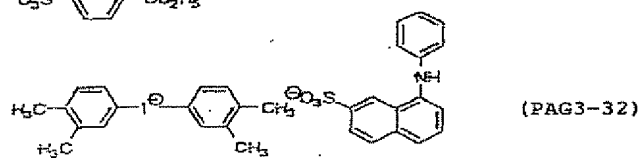
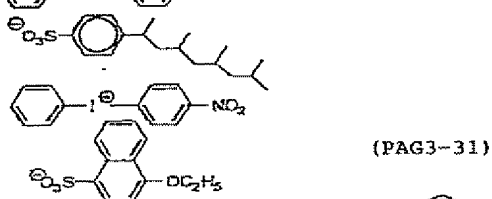
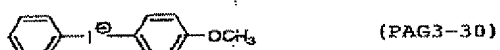
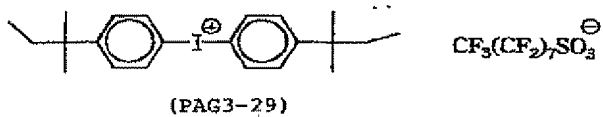
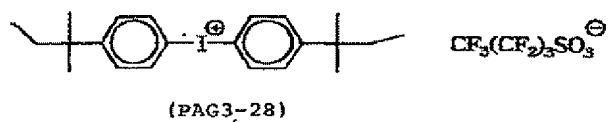
(PAG3-25)

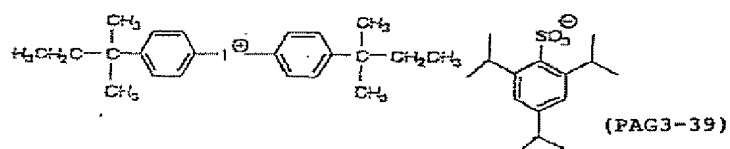
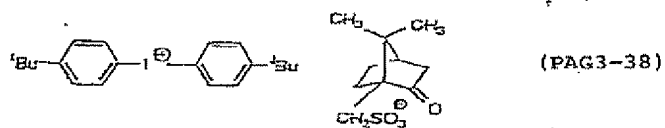
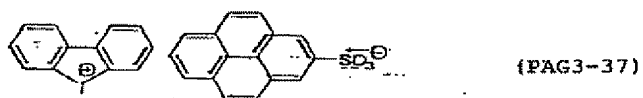
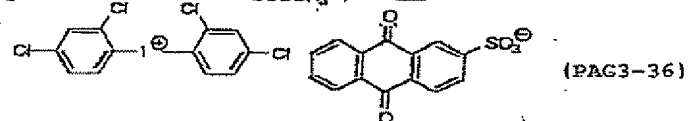
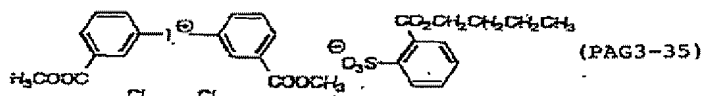


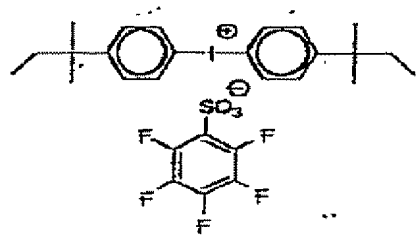
(PAG3-26)



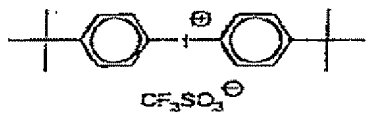
(PAG3-27)



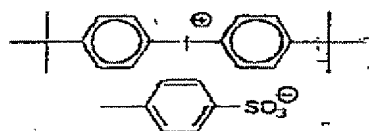




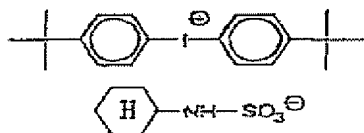
(PAG3-40)



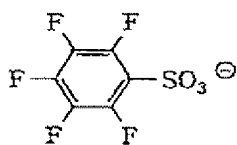
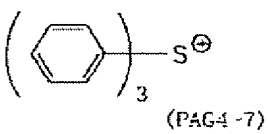
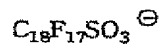
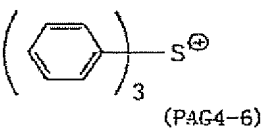
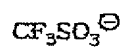
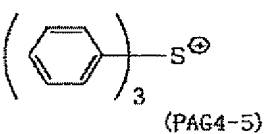
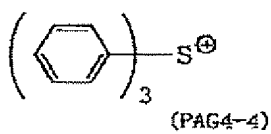
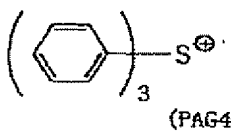
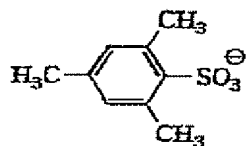
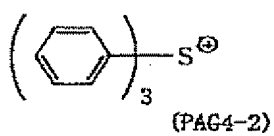
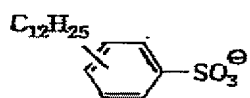
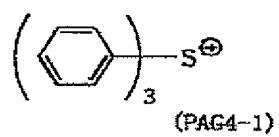
(PAG3-41)

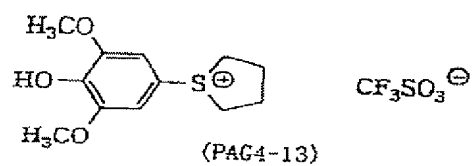
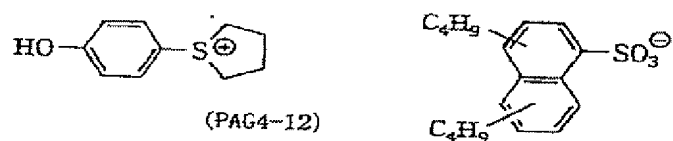
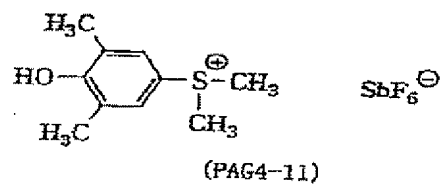
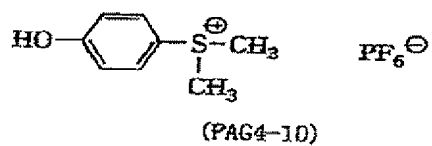
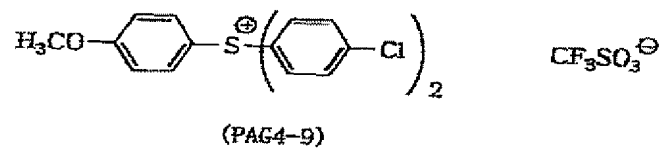
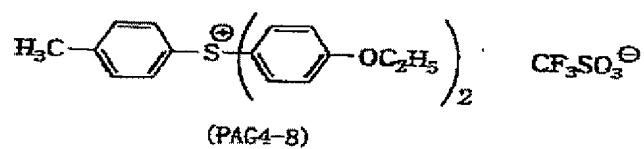


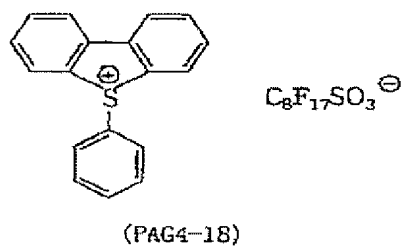
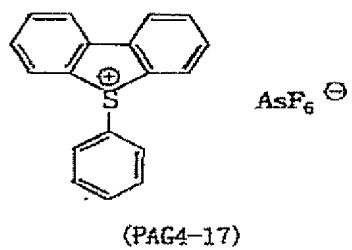
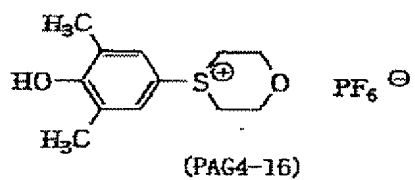
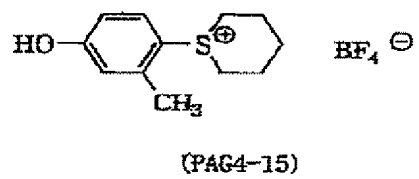
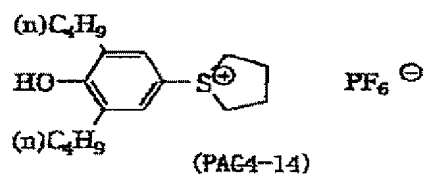
(PAG3-42)

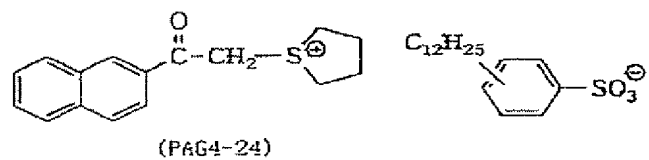
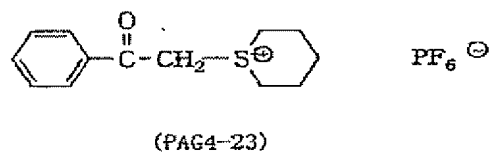
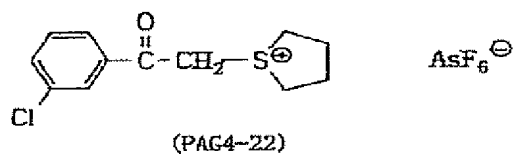
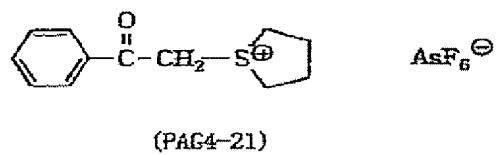
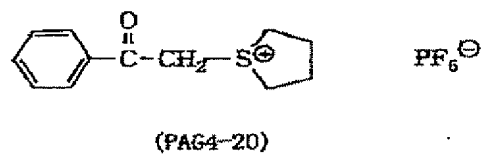
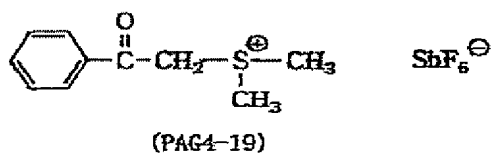


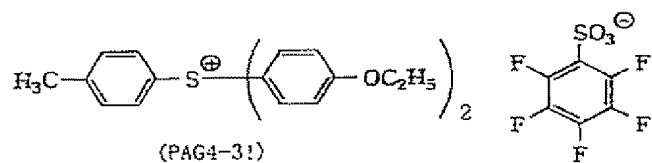
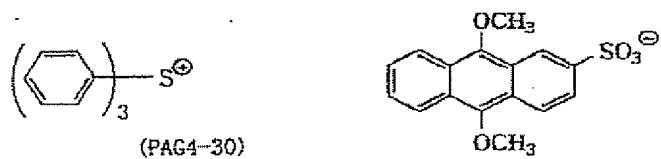
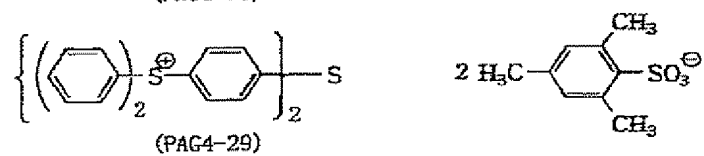
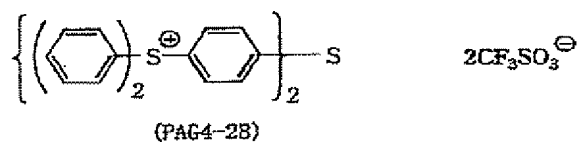
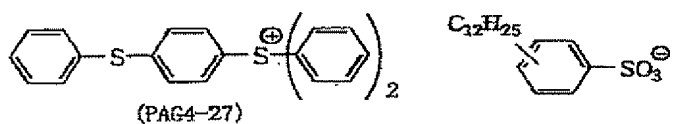
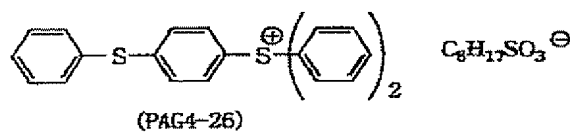
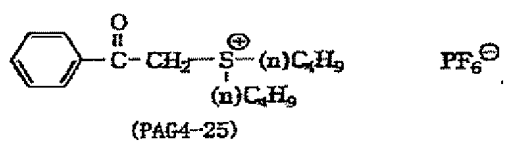
(PAG3-43)

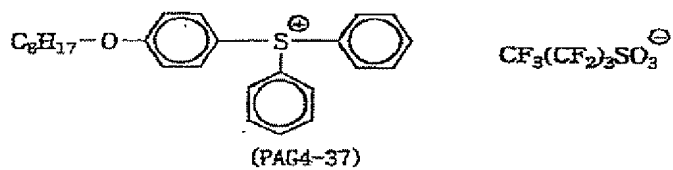
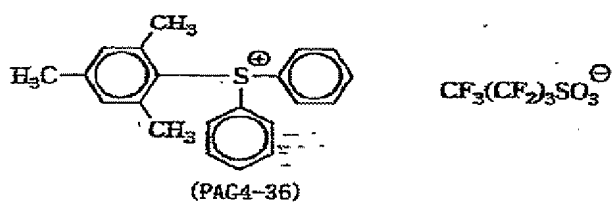
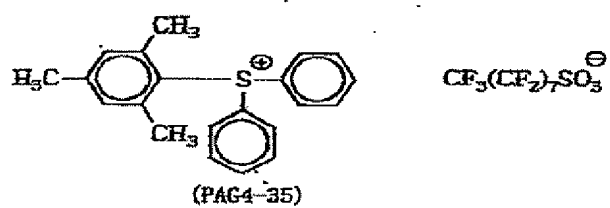
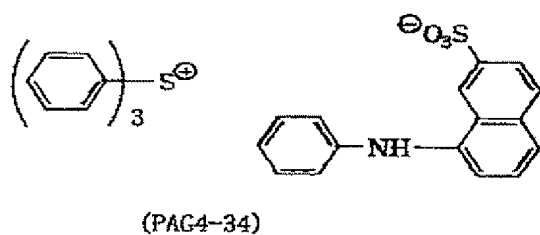
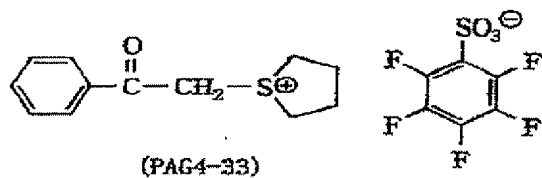
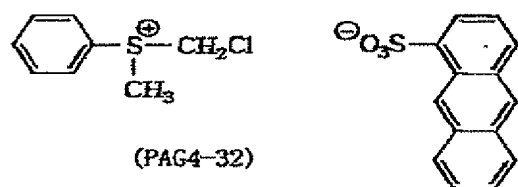


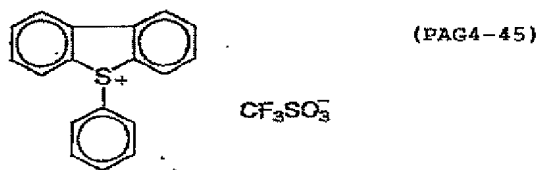
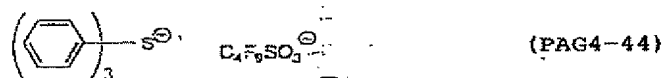
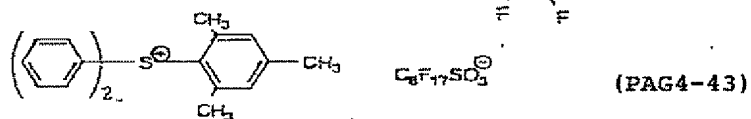
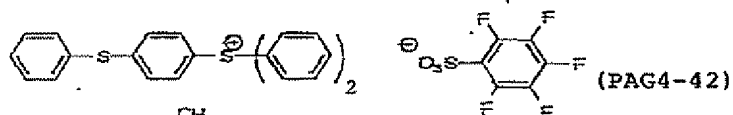
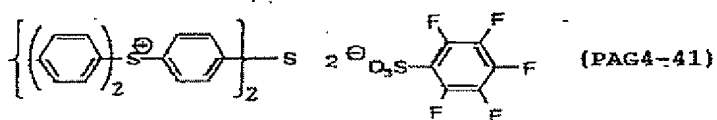
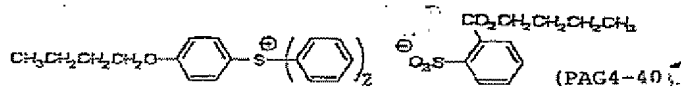
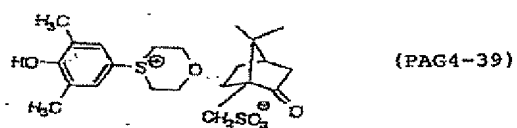
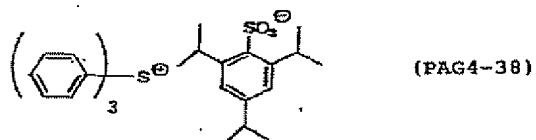






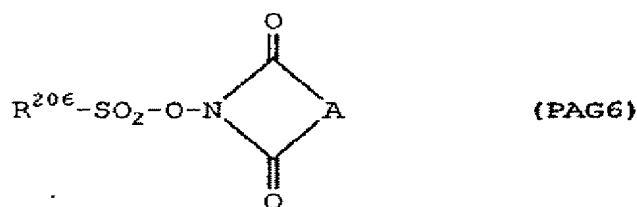






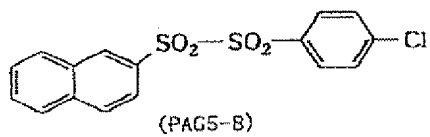
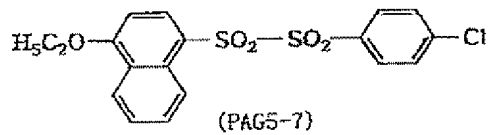
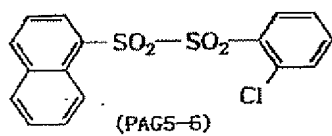
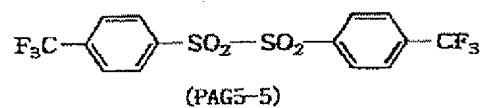
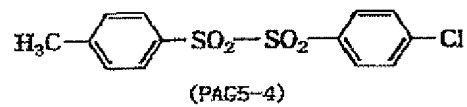
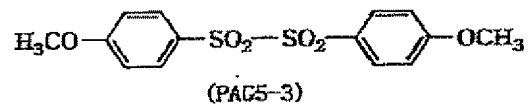
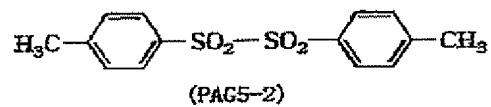
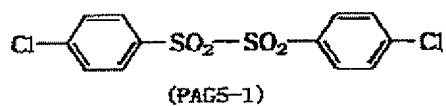
식(PAG3) 및 (PAG4)로 표시되는 상기 오늄염이 공지되어 있고, 이는 예를 들어, J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980), 미국 특허 2,807,648 및 4,247,473, JP-A-53-101331 등에 기재된 방법으로 합성될 수도 있다.

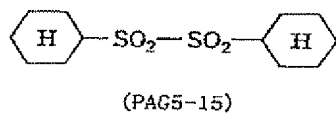
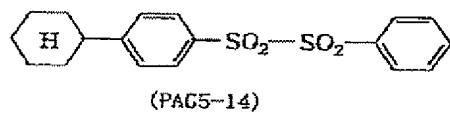
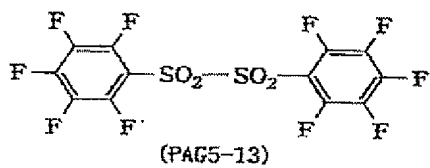
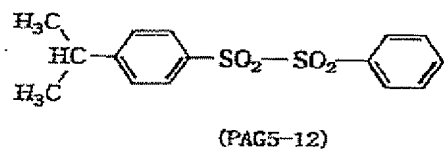
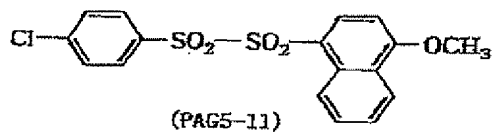
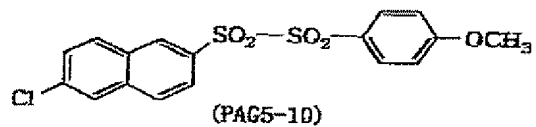
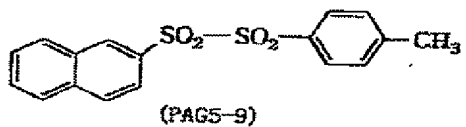
(3) 식(PAG5)으로 표시되는 디설폰산 유도체 및 (PAG6)로 표시되는 이미노설폰네이트 유도체:

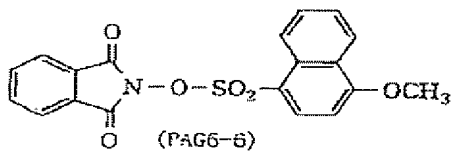
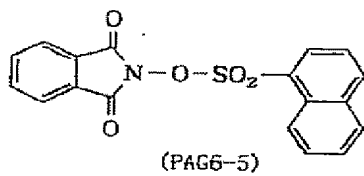
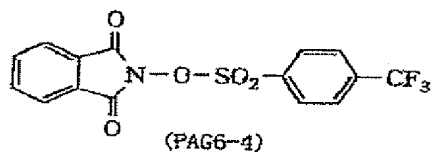
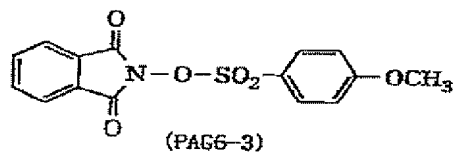
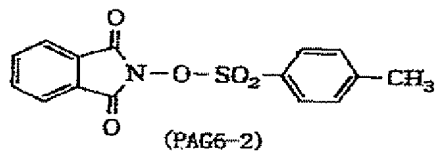
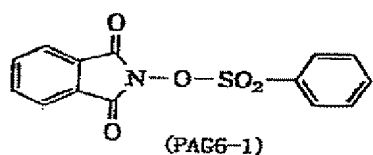


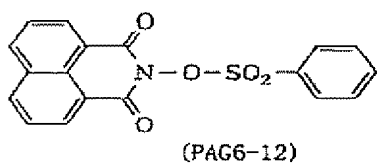
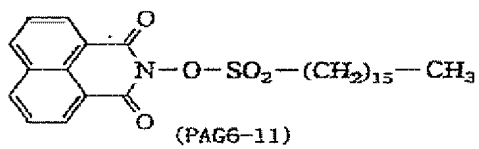
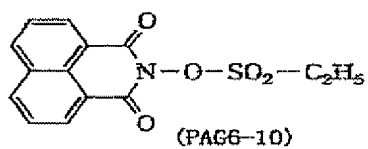
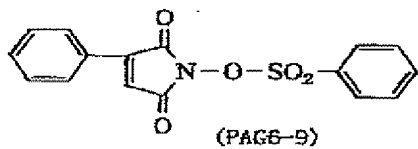
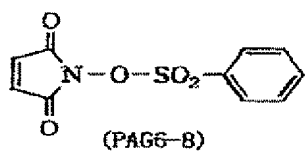
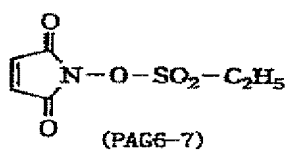
여기서, Ar^3 및 Ar^4 는 각각 개별적으로 치환되거나 비치환된 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 치환되거나 비치환된 알킬기나, 치환되거나 비치환된 아릴기를 표시하고, A는 치환되거나 비치환된 알킬렌기, 치환되거나 비치환된 알케닐렌기 또는 치환되거나 비치환된 아릴렌기를 표시한다.

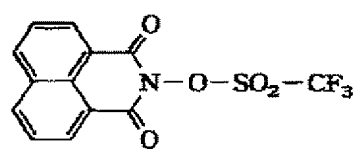
이에 관한 상세한 예에는 이하에 도시된 화합물이 있지만, 본 발명이 이러한 예시에만 결코 한정되는 것은 아니다.



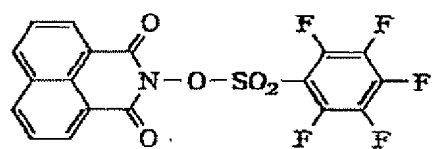




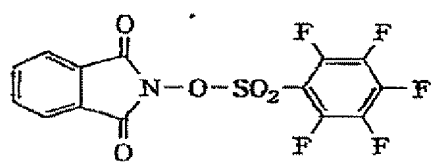




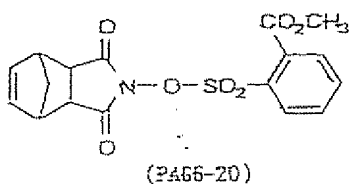
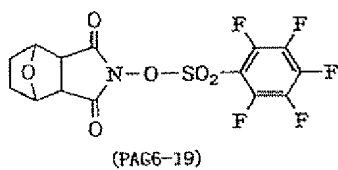
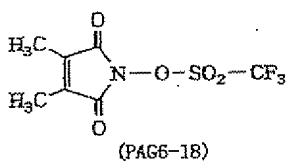
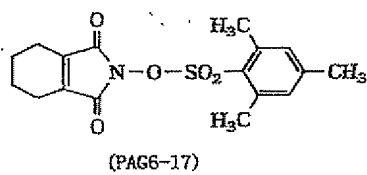
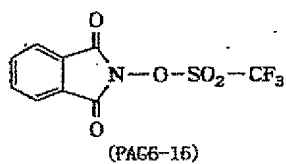
(PAG6-13)



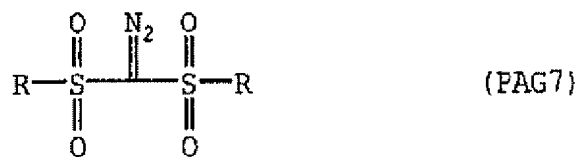
(PAG6-14)



(PAG6-15)

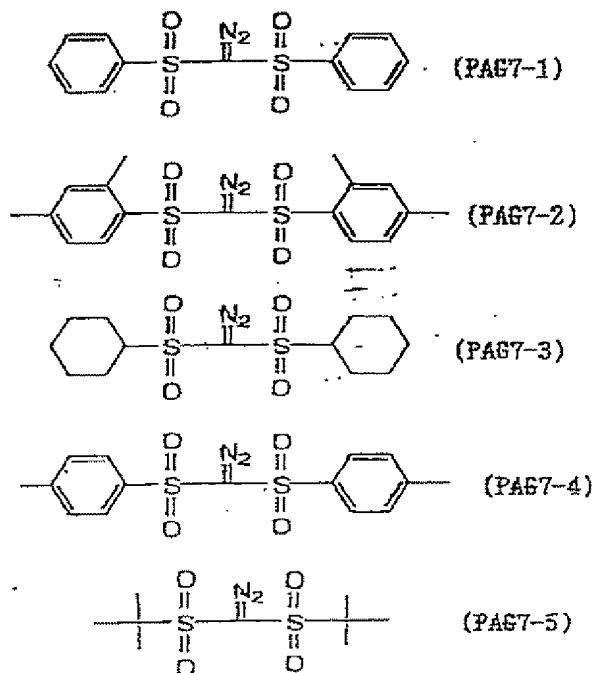


(4)식(PAG7)로 표시되는 디아조설폰 유도체



여기서, R은 직쇄, 분기상이나 고리형 알킬기 또는 치환될 수도 있는 아릴기를 표시한다.

그에 관한 상세한 예가 이하에 도시되어 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.



일반적으로 광산발생제는 조성물의 고형성분을 기준으로 해서, 0.001~40중량%의 양으로 사용되지만, 바람직하게는 0.01~20중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.1~5중량%이다. 첨가되는 광산발생제의 양이 0.001중량% 미만이면 감도가 감퇴되고, 반면에 첨가되는 양이 40중량%를 초과하면, 레지스트의 흡광성이 과도하게 증가하여 프로파일의 감퇴하게 되거나 공정(특히, 베이킹공정)마진이 좁아지게 되어 바람직하지 못하다.

식 [Ia] 또는 [IIa]로 표시되는 광산발생제

식 [Ia] 또는 [IIa]에서, $R_1 \sim R_5$ 로 표시되는 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, t-아밀기, 데카닐기, 도데카닐기 및 헥사데카닐기와 같은 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1~25인 알킬기가 있다. 상기 사이클로알킬기의 예에는 치환체를 가질 수도 있는, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기, 사이클로데카닐기 및 사이클로헥사데카닐기와 같은 치환체를 가질 수도 있는 탄소수 3~25인 사이클로알킬기가 있다. 상기 알콕시기의 예에는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, t-아밀옥시기, n-헥실옥시기, n-옥틸옥시기 및 n-도데칸옥시기와 같은 치환체를 가질 수도 있는 탄소수 1~25인 알콕시기가 있다.

상기 알콕시카르보닐기의 예에는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 이소부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, t-아밀옥시카르보닐기, n-헥실옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, 및 n-도데칸옥시카르보닐기와 같은 치환체를 가질 수도 있는 탄소수 2~25인 알콕시카르보닐기가 있다. 상기 아실기의 예에는 포르밀기, 아세틸기, 부티릴기, 발레릴기, 헥사노일기, 옥타노일기, t-부틸카르보닐기 및 t-아밀카르보닐기와 같은 치환체를 가질 수도 있는 탄소수 1~25인 아실기가 있다. 상기 아실옥시기의 예에는 아세톡시기, 에틸옥시기, 부티록시기, t-부티록시기, t-아미록시기, n-헥산카르보닐옥시기, n-옥탄카르보닐옥시기, n-도데칸카르보닐옥시기, 및 n-헥사데칸카르보닐옥시기와 같은 치환체를 가질 수도 있는 탄소수 2~25인 아실옥시기가 있다.

상기 할로젠원자의 예에는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 있다.

이러한 기의 치환체의 예로는 탄소수 1~4인 알콕시기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬 및 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 바람직하다.

R_{1a} 및 R_{2a} 중의 적어도 하나는 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 사이클로알킬기, 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알콕시기, 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알콕시카르보닐기, 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 아실기 또는 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 아실옥시기이다.

탄소수 5이상인 치환체의 예로는, 상기한 특정한 예 중에 탄소수 5~25인 것들이 있다.

$l_2 + m_2 + n_2 = 1$ 일 경우, R_{3a} 는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 사이클로알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시기, 치환체를 가질 수도 있는 알콕시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아실기 또는 치환체를 가질 수도 있는 아실옥시기를 표시한다. R_{3a} 는 탄소수 2 이상이 바람직하지만, 탄소수 4 이상인 것이 더욱 바람직하다.

상기 기종에서, $R_{1a} \sim R_{5a}$ 로 표시되는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, t-아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, 또는 데카닐기가 바람직하다; 상기 사이클로알킬기에는 치환체를 가질 수도 있는 사이클로헥실기, 치환체를 가질 수도 있는 사이클로옥틸기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 사이클로도데카닐기가 바람직하다; 상기 알콕시기에는 치환체를 가질 수도 있는 메톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 에톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 이소프로톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 n-부톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 sec-부톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 t-부톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 펜톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 t-아밀옥시기, 치환체를 가질 수도 있는 n-헥실옥시기, 치환체를 가질 수도 있는 n-옥틸옥시기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 n-도데칸옥시기가 바람직하다; 상기 알콕시카르보닐기에는 치환체를 가질 수도 있는 메톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 에톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 이소프로톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 n-부톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 sec-부톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 t-부톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 펜톡시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 t-아밀옥시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 n-헥실옥시카르보닐기, 치환체를 가질 수도 있는 n-옥틸옥시카르보닐기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 n-도데칸옥시카르보닐기가 바람직하다; 상기 아실기에는 치환체를 가질 수도 있는 포르밀기, 치환체를 가질 수도 있는 아세틸기, 치환체를 가질 수도 있는 부티릴기, 치환체를 가질 수도 있는 발레릴기(valeryl group), 치환체를 가질 수도 있는 헥사노일기, 치환체를 가질 수도 있는 옥타노일기, 치환체를 가질 수도 있는 t-부틸카르보닐기 또는 치환체를 가질 수도 있는 t-아밀카르보닐기가 바람직하다; 상기 아실옥시기에는 치환체를 가질 수도 있는 아세톡시기, 치환체를 가질 수도 있는 에틸옥시기, 치환체를 가질 수도 있는 부티록시기, 치환체를 가질 수도 있는 t-부틸옥시기, 치환체를 가질 수도 있는 t-아미록시기, 치환체를 가질 수도 있는 n-헥산카르보닐옥시기, 또는 치환체를 가질 수도 있는 n-옥탄카르보닐옥시기가 바람직하다.

탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알킬기로는 n-펜틸기, t-아밀기, n-헥실기, n-옥틸기 또는 데카닐기가 바람직하다; 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 사이클로알킬기로는 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 또는 사이클로도데카닐기가 바람직하다; 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알콕시기로는 펜톡시기, t-아밀옥시기, 헥실옥시기, n-옥틸옥시기 또는 도데칸옥시기가 바람직하다; 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 알콕시카르보닐기로는 펜톡시카르보닐기, t-아밀옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, 또는 도데칸옥시카르보닐기가 바람직하다; 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 아실기로는 발레릴기, 헥사노일기, 옥타노일기 또는 t-아밀카르보닐기가 바람직하다; 탄소수 5이상인 치환체를 가질 수도 있는 아실옥시기로는 t-아미록시기, n-헥산카르보닐옥시기 또는 n-옥탄카르보닐옥시기가 바람직하다.

이러한 기의 치환체로는 메톡시기, 에톡시기, t-부톡시기, 염소원자, 브롬원자, 시아노기, 히드록시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기 또는 t-아미록시카르보닐기가 바람직하다.

식 [Ia] 및 [IIa]로 표시되는 상기 설포늄 및 요오드늄염은, 각각 반대 음이온(counter anion)으로 X_a^- 와 같은 특정한 구조를 갖는 설포늄산을 사용한다.

반대 음이온에서 R_a 로 표시되는, 치환체를 보유할 수도 있는 지방족 탄화수소기의 예에는 탄소수 1~20인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 및 고리형 알킬기가 있다. R_a 에는 또한 치환체를 가질 수도 있는 방향족 기도 있다.

R_a 로 표시되는 상기 알킬기의 예에는 치환체를 가질 수도 있는 메틸기, 치환체를 가질 수도 있는 에틸기, 치환체를 가질 수도 있는 프로필기, 치환체를 가질 수도 있는 n -부틸기, 치환체를 가질 수도 있는 n -펜틸기, 치환체를 가질 수도 있는 n -헥실기, 치환체를 가질 수도 있는 n -옥틸기, 치환체를 가질 수도 있는 2-에틸헥실기, 치환체를 가질 수도 있는 데실기 및 치환체를 가질 수도 있는 도데실기와 같은 탄소수 1~20인 알킬기가 있다. 상기 고리형 알킬기에는 치환체를 가질 수도 있는 사이클로펜틸기, 치환체를 가질 수도 있는 사이클로헥실기, 치환체를 가질 수도 있는 사이클로옥틸기, 치환체를 가질 수도 있는 사이클로도데실기, 치환체를 가질 수도 있는 아다만틸기, 치환체를 가질 수도 있는 노르보르닐기, 치환체를 가질 수도 있는 캄포기, 치환체를 가질 수도 있는 트리사이클로데카닐기, 및 치환체를 가질 수도 있는 멘틸기가 있다. 상기 방향족기의 예로는 치환체를 가질 수도 있는 페닐기, 및 치환체를 가질 수도 있는 나프틸기가 있다.

이러한 기 중에서, R_a 로 표시되는, 치환체를 가질 수도 있는 상기 알킬기에는 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n -프로필기, n -부틸기, 노나플루오로부틸기, n -펜틸기, n -헥실기, n -옥틸기, 헵타데카플루오로옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기 또는 도데실기가 바람직하다; 상기 고리형 알킬기로는 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 또는 캄포기가 바람직하다; 상기 방향족 기로는 페닐기, 나프틸기, 펜타플루오로페닐기, p -톨루일기, p -플루오로페닐기, p -클로로페닐기, p -히드록시페닐기, p -메톡시페닐기, 도데실페닐기, 메시틸기, 트리아소프로필페닐기, 4-히드록시-1-나프틸기 또는 6-히드록시-2-나프틸기가 바람직한데, 이것들은 모두 치환체를 가질 수도 있다.

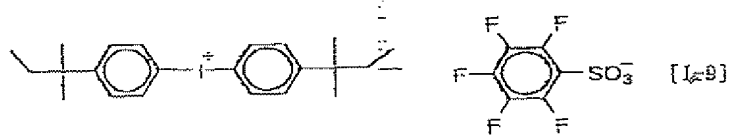
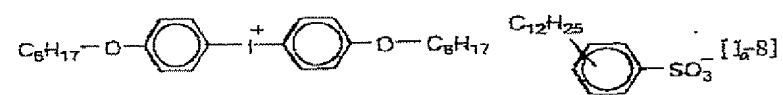
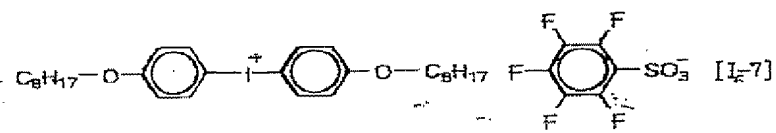
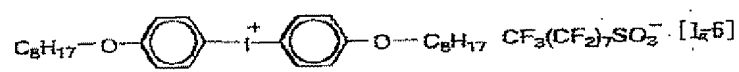
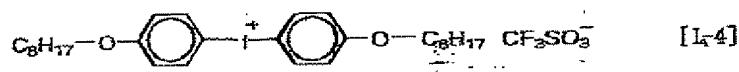
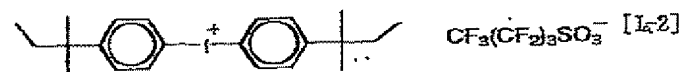
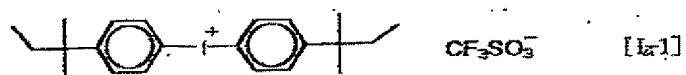
R_{1a} ~ R_{6a} 의 치환체의 상세한 예로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, t -부틸기, n -펜틸기, t -아밀기, n -헥실기, n -옥틸기, 사이클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로톡시기, n -부톡시기, t -부톡시기, 펜틸옥시기, t -아밀옥시기, 헥실옥시기, n -옥틸옥시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n -부톡시카르보닐기, t -부톡시카르보닐기, t -아밀옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, n -옥틸옥시카르보닐기, 포르밀기, 아세틸기, 부티릴기, 헥사노일기, 옥타노일기, t -부틸카르보닐기, t -아밀카르보닐기, 아세톡시기, 에틸옥시기, 부티록시기, t -부티록시기, t -아미록시기, n -헥산카르보닐옥시기, n -옥탄카르보닐옥시기, 히드록시기, 염소원자, 브롬원자 및 나트로기가 더욱 바람직하다.

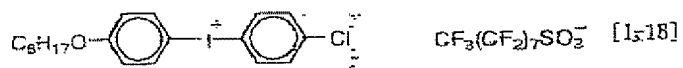
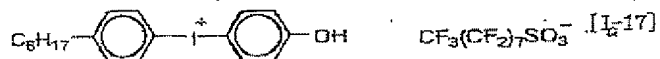
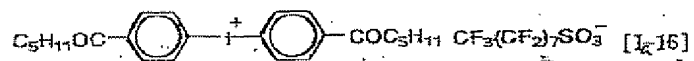
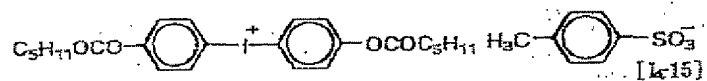
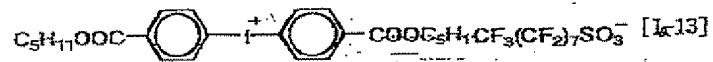
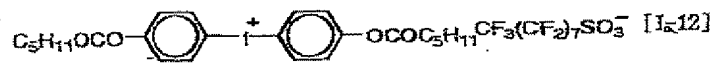
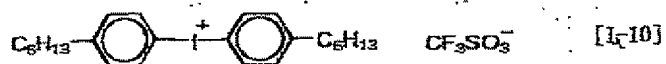
탄소수가 5이상인 기의 상세한 예로 n -펜틸기, t -아밀기, n -헥실기, n -옥틸기, 데카닐기, 사이클로헥실기, 펜틸옥시기, t -아밀옥시기, 헥실옥시기, n -옥틸옥시기, 도데칸옥시기, 펜틸옥시카르보닐기, t -아밀옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, n -옥틸옥시카르보닐기, 데칸옥시카르보닐기, 발레틸기, 헥사노일기, 옥타노일기, t -아밀카르보닐기, t -아미록시기, n -헥산카르보닐옥시기, 및 n -옥탄카르보닐옥시기이 더욱 바람직하다.

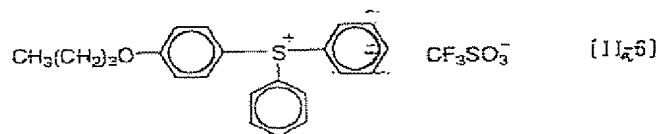
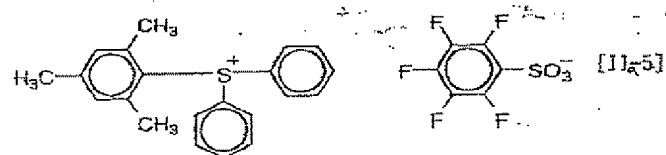
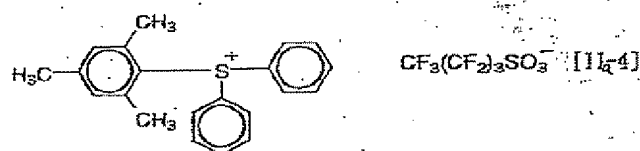
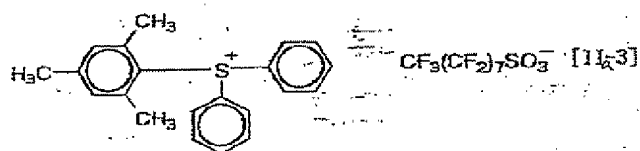
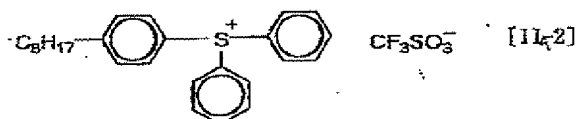
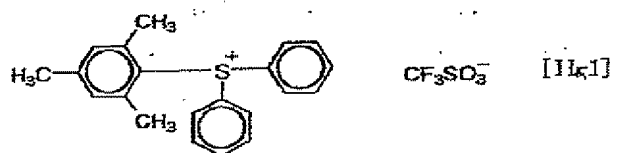
설폰산의 치환체 R_a 의 상세한 예로 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n -부틸기, 노나플루오로부틸기, n -헥실기, n -옥틸기, 헵타데카플루오로옥틸기, 2-에틸헥실기, 캄포기, 페닐기, 나프틸기, 펜타플루오로페닐기, p -톨루일기, p -플루오로페닐기, p -클로로페닐기, p -메톡시페닐기, 도데실페닐기, 메시틸기, 트리아소프로필페닐기, 4-히드록시-1-나프틸기 및 6-히드록시-2-나프틸기가 더욱 바람직하다.

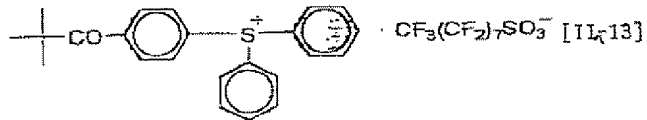
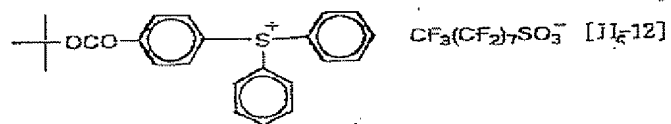
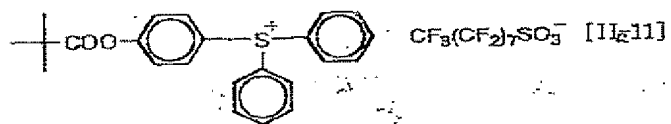
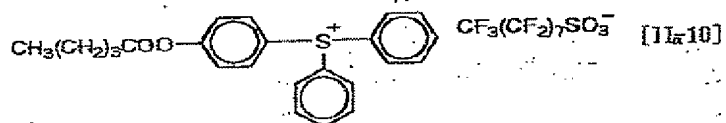
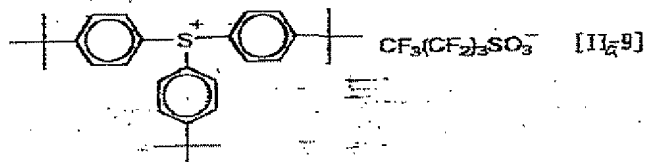
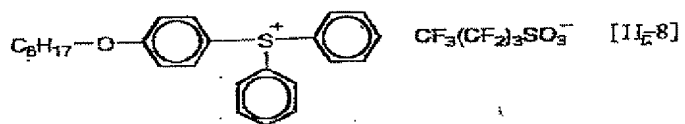
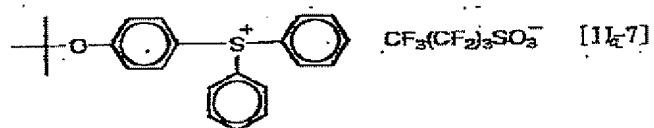
발생된 산이 1~30개의 총탄소를 가지는 것이 바람직하고, 1~28개의 총탄소를 가지는 것이 보다 바람직하며, 1~25개의 총탄소를 가지는 것이 더욱더 바람직하다. 상기 총탄소의 수가 1 미만이면 패턴형성이 t -top 모양으로 형성되기 곤란하게 되는 한편, 30을 초과하면 현상잔기가 발생하여 바람직하지 않다.

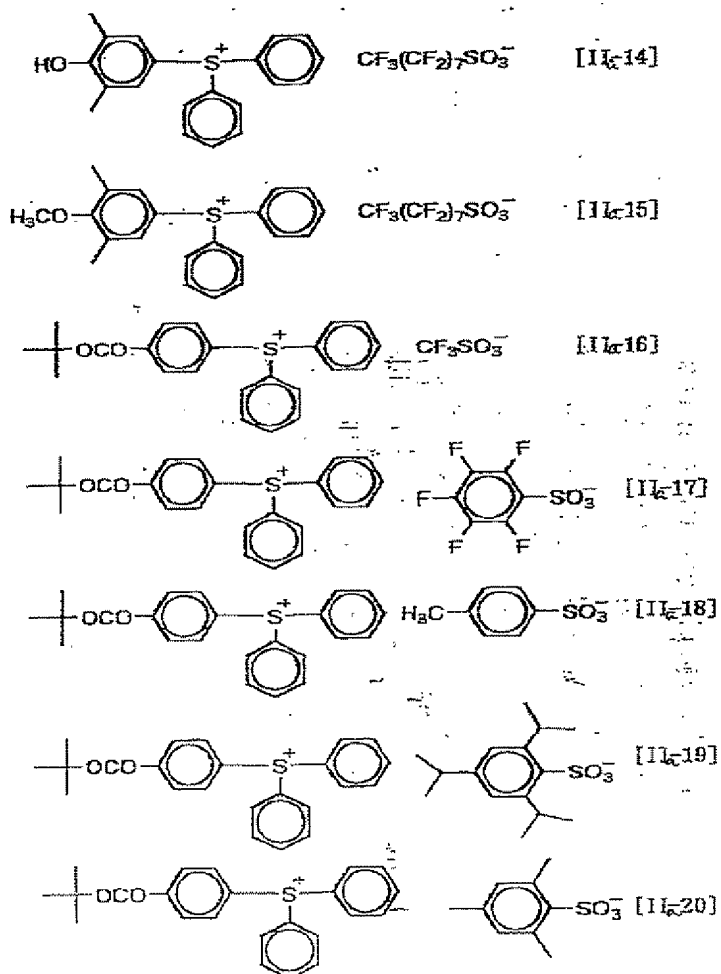
본 발명에서 산발생제로 사용되는 식 [Ia] 및 [IIa]로 표시되는 화합물의 구체예로는 하기 화합물 [Ia-1]~[Ia-18] 및 [IIa-1]~[IIa-20]이 있지만, 본 발명이 결코 이러한 것에만 한정되는 것은 아니다. 이러한 화합물은 단독으로, 또는 그들의 둘 이상을 조합시켜 사용한다.







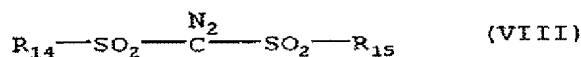
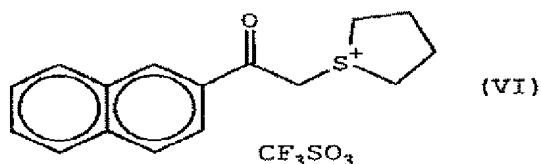




본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에서, 화학선이나 방사선의 조사시에 산을 발생할 수 있는 식[Ia] 또는 [IIa]로 표시되는 화합물(광산발생제)과 결합하여 사용될 수 있는 광산발생제가 이하에 설명되어 있다.

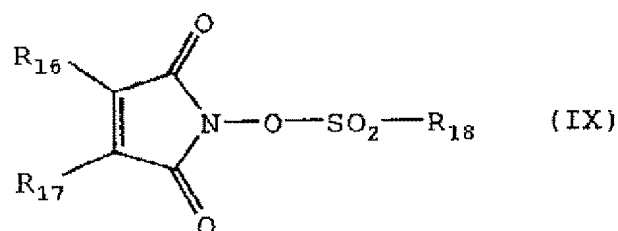
상기 광산발생제는 (1)노광의 투명성(하지만, 광표백성을 없음) 및 (2) 레지스트 감도를 확보하는 충분히 높은 광해상력의 두가지 특성을 만족시켜야만 한다. 상기의 상반된 요구사항을 만족시키도록 하는, 분자 모형에 대한 클리어 가이드가 현재에는 알려져 있지 않지만, 하기 예가 사용될 수도 있다.

즉, JP-A-7-25846, JP-A-7-28237, JP-A-7-92675, 및 JP-A-8-27102에 기재되어 있는 2-옥소사이클로헥실기 및 N-히드록시숙신이미드 설포네이트를 함유하는 지방족 알킬설포늄염이 사용될 수 있다, 더욱이, J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 7, No. 3, p. 423 (1994)에 기재되어 있는 하기식(VI)으로 표시되는 설포늄염, 하기식(VII)으로 표시되는 디설포 및 하기식(VIII)로 표시되는 화합물이 사용될 수도 있다.



여기서, R_{12} ~ R_{15} 는 같거나 다를 수도 있고, 각각은 알킬기 또는 고리형 알킬기를 표시한다.

또한, 하기식(IX)로 표시되는 N-히드록시말레인이미드 설포네이트가 바람직하게 사용될 수도 있다.



여기서, R_{16} 및 R_{17} 은 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6인 알킬기 또는 탄소수 1~6인 사이클로알킬기를 표시하고, R_{16} 및 R_{17} 은 알킬렌기와 결합하여 고리를 형성할 수도 있고, R_{18} 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 사이클로알킬기, 또는 캄포 치환 생성물을 표시한다. 이러한 N-히드록시말레인이미드 설포네이트는 광감도의 측면에서 특히, 바람직하다.

식(IX)에서, R_{16} 또는 R_{17} 로 표시되는 탄소수 1~6인 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 및 n-헥실기가 있다. 이 중에서 메틸기, 에틸기 및 프로필기가 바람직하고, 메틸기 및 에틸기가 더욱 바람직하다. 탄소수 6이하의 사이클로알킬기의 예로는 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기가 있다. 이 중에서도, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기가 바람직하다. 알킬렌쇄를 통하여 R_{16} 및 R_{17} 을 결합시켜서 형성되는 고리의 예로는, 사이클로헥실기, 노르보르닐기 및 트리사이클로데카닐기가 있다.

R_{18} 로 표시되는 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, 및 프로필기와 같은 탄소수 1~20인 직쇄상 알킬기가 있고, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 및 네오펜틸과 같은 탄소수 1~20인 분기상 알킬기가 있다. 이 중에서, 탄소수 1~16인 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 4~15인 직쇄상이나 분기상 알킬기가 더욱 바람직하다. 상기 퍼플루오로알킬기의 예에는 트리플루오로메틸기 및 펜타플루오로에틸기와 같은 탄소수 1~20인 것이 있고, 분기상 퍼플루오로알킬기에는 헵타플루오로-이소프로필기 및 노나플루오로-tert-부틸기와 같은 탄소수 1~20인 직쇄상 퍼플루오로알킬기가 있다. 이 중에서도, 탄소수 1~16인 직쇄상이나 분기상 퍼플루오로알킬기가 바람직하다. 상기 고리형 알킬기의 예에는 단환식이나, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기와 같은 고리형 알킬기, 및 데카일기, 노르보르닐기 및 트리사이클로데카닐기와 같은 다환식 알킬기가 있다.

결합하여 사용될 수 있는 이러한 광산발생제를, 포지티브 포토레지스트 조성물의 전체 고형물 함량을 기준으로 해서 바람직하게는 0.001~5중량%의 양으로 조성물에 첨가시키는 것이 일반적이지만, 0.03~3중량%로 첨가하는 것이 더 바람직하고, 0.05~2중량%의 양으로 첨가하는 것이 더욱더 바람직하다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에서, 식[Ia] 및 [IIa]로 표시되는 광산발생제 이외에 본 특허출원에 개시된 광산발생제를 결합시켜 사용할 수도 있다.

식[I]로 표시되는 반복단위를 보유하고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해성이 증가하는 수지(B)를 이하에 설명한다.

식(I)에서, R_1 으로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~4인 직쇄상이나 분기상 알킬기이다. 그에 관한 상세한 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸, sec-부틸기 및 t-부틸기가 있다. 상기 알킬기는 치환될 수도 있는데, 그 치환체의 예에는 탄소수 1~4인 알콕시기, 할로겐원자(예를 들어, 불소, 염소, 브롬 및 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 및 니트로기가 있다.

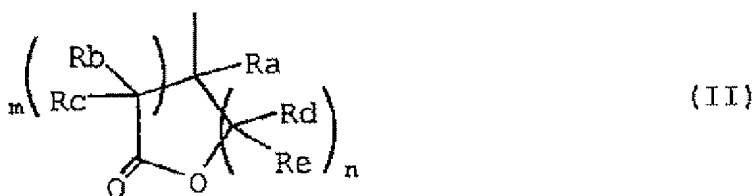
R_1 으로 표시되는 상기 할로겐원자의 예에는 불소, 염소, 브롬 및 요오드원자가 있다.

상기한 식(I)에서, $R_2 \sim R_4$ 중의 적어도 어느 하나는 히드록시기인데, 이것은 디히드록시 형태이거나 모노히드록시 형태가 바람직하지만, 모노히드록시 형태가 더 바람직하다.

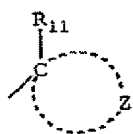
본 발명에 사용되는 이러한 수지는, 산의 작용으로 분해될 수 있는 기(이것을 산-분해성 기라고 함)를 함유한다. 이러한 산-분해성기에 있어서는 종래에 사용되었던 것이 사용된다.

상기 산-분해성기의 예에는 하기 식으로 표시되는 기가 있다: $-C(-O)-X_1-R_0$ (여기서, R_0 는 t-부틸기 및 t-아밀기와 같은 3차 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 및 1-사이클로헥실옥시에틸기와 같은 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기 및 1-에톡시메틸기와 같은 알콕시메틸기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로퓨라닐기, 트리아킬실릴에스테르기 또는 3-옥소사이클로헥실에스테르기이다; X_1 는 산소원자, 황원자, $-NH-$, $-NHSO_2-$ 또는 $-NHSO_2NH-$ 기를 표시한다.) 또한, 하기식(II)로 표시되는 기 및 하기식(pI), (pII), (pIII), (pVI), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 기에 의해 보호되는 알칼리-가용성 기가 사용될 수도 있다.

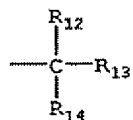
본 발명에서, 상기 산-분해성기로는 하기식(II)로 표시되는 기 또는 하기식(pI), (pII), (pIII), (pVI), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 기에 의해 보호되는 상기 알칼리-가용성기를 갖고 있는 기가 바람직하다.



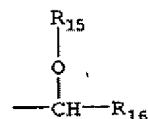
여기서, R_a 가 수소원자, 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하는데, m 이 0이나 2일 경우, R_a 는 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하고, $R_b \sim R_e$ 는 각각 개별적으로 수소원자나 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시하고, m 은 0~2인 정수를 표시하고, n 은 1~3인 정수를 표시하는데, $m+n$ 은 2~6인 정수이다.



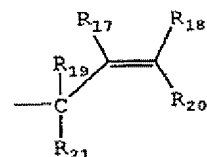
(pI)



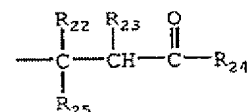
(pII)



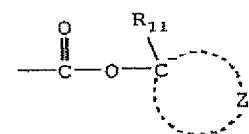
(pIII)



(pIV)



(pV)

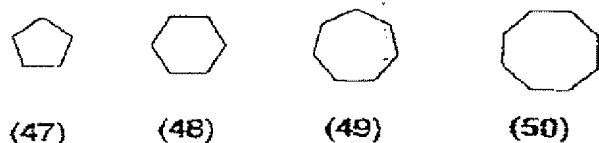
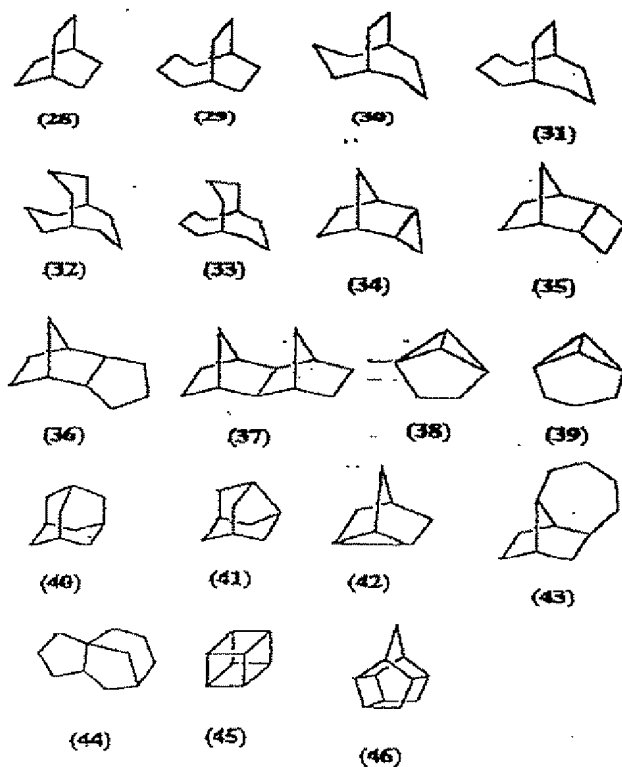


(pVI)

여기서, R_{11} 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 표시한다; Z는 탄소 원자와 함께 지환식 탄화수소를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다; $R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소를 표시하는데, $R_{12} \sim R_{14}$ 중의 적어도 어느 하나 또는 R_{15} 및 R_{16} 중의 어느 하나는 지환식 탄화수소를 표시한다; $R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 개별적으로 수소원자 또는 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소를 표시하는데, $R_{17} \sim R_{21}$ 중의 적어도 어느 하나는 지환식 탄화수소를 표시하고, R_{19} 및 R_{21} 중의 어느 하나는 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소를 표시한다; $R_{22} \sim R_{25}$ 는 각각 개별적으로 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 1~4인 지환식 탄화수소를 표시하는데, $R_{22} \sim R_{25}$ 중의 적어도 어느 하나가 지환식 탄화수소를 표시한다.

식(pI)~(pVI)에서, $R_{12} \sim R_{25}$ 중의 하나로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기인데, 이것은 치환되거나 비치환될 수도 있다. 상기 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 t-부틸기가 있다.

이러한 알킬기의 치환체의 예에는 탄소수 1~4인 알콕시기, 할로젠원자(예를 들어, 불소, 염소, 브롬 및 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기를 들 수 있다.



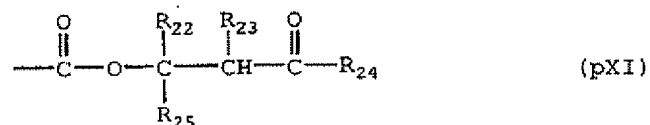
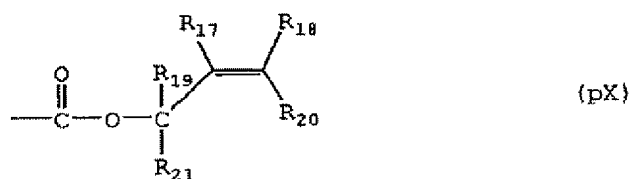
이러한 치환식 부분 중에서, 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데카린 잔기, 트리사이클로데카닐기, 테트라사이클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데카닐기, 및 사이클로도데카닐기가 바람직하지만, 아다만틸기, 데카린 잔기, 노르보르닐기, 세드롤기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데카닐기 및 사이클로도데카닐기가 더욱 바람직하다.

상기 치환식 탄화수소기의 치환체의 예에는, 알킬기, 치환된 알킬기, 할로젠원자, 히드록시기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 있다. 상기 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기와 같은 저급 알킬기가 바람직하고, 이 중에서도 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기가 더욱 바람직하다.

상기 치환된 알킬기의 치환체의 예에는 히드록시기, 할로젠원자 및 알콕시기가 있다. 상기 알콕시기의 예에는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 및 부톡시기와 같은 탄소수 1~4인 알콕시기가 있다.

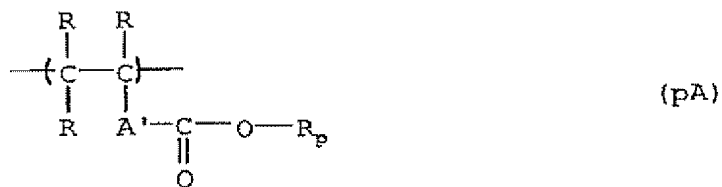
식(II)로 표시되거나 식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 구조에 의해 보호되는 상기 알칼리-가용성기의 예에는 본 분야에서 공지되어 있는 다양한 기가 있다. 그에 관한 상세한 예에는 카르복실산기, 설폰산기, 페놀기 및 티올기가 있다. 이 중에서, 카르복실산기와 설폰산기가 바람직하다.

상기 수지 중에서 식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 구조에 의해 보호되는 알칼리-가용성기의 바람직한 예에는 하기식(pVII)~(pXI)로 표시되는 기가 있다:



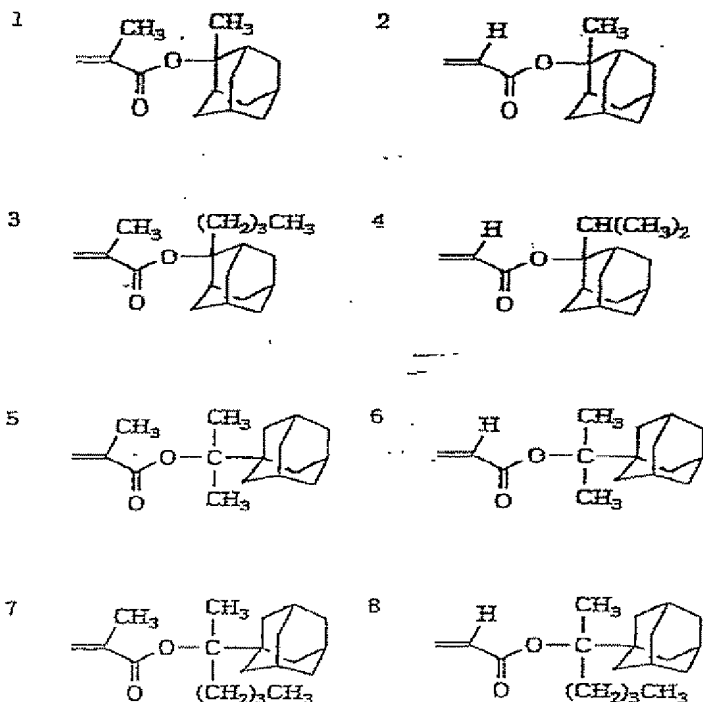
여기서, $R_{11} \sim R_{25}$ 및 Z 는 상기한 것과 동일한 의미를 갖는다.

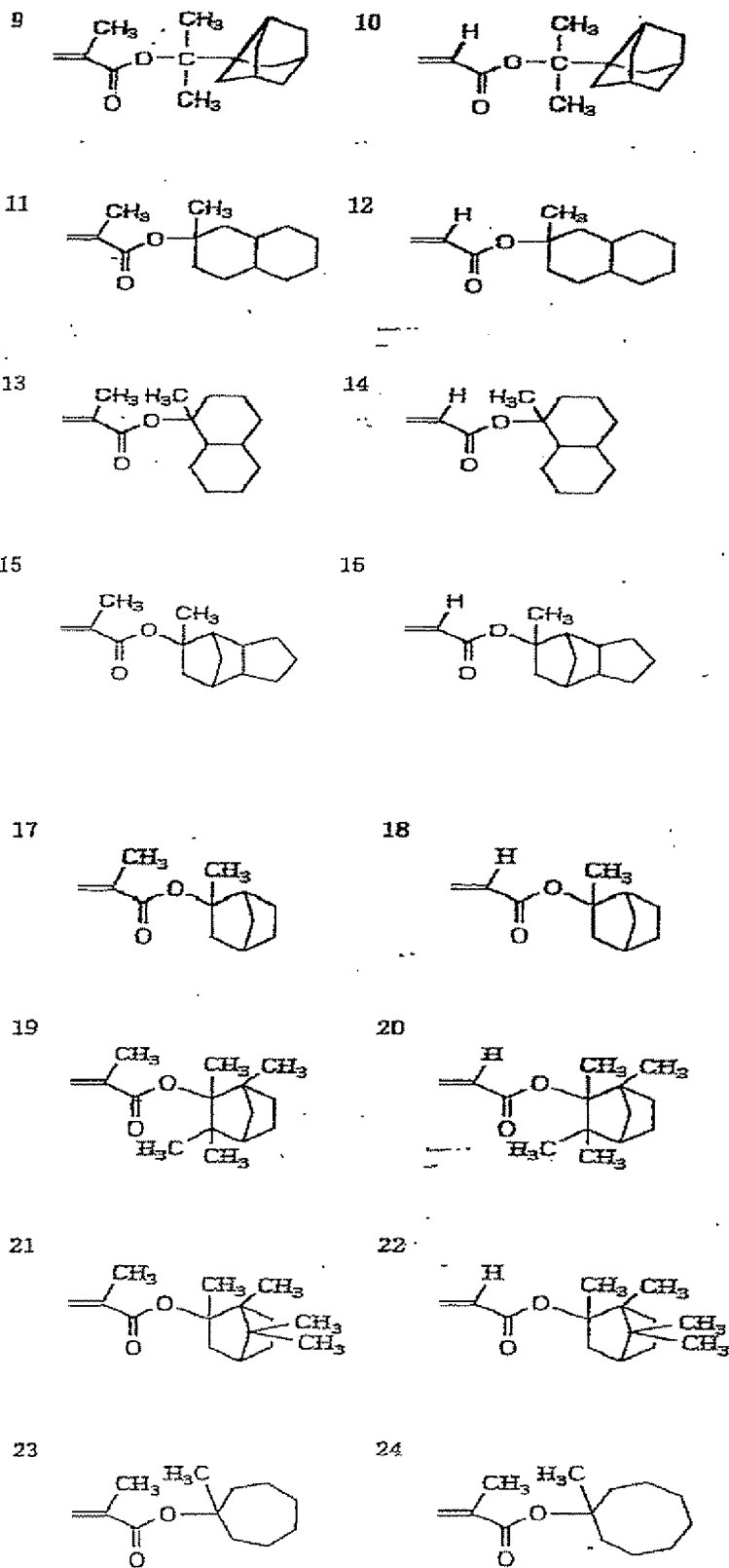
식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 구조에 의해 보호된 알칼리-가용성기를 보유하고, 알칼리-가용성 수지를 구성하는 반복단위로는 하기식(pA)로 표시되는 반복단위가 바람직하다:



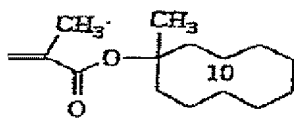
여기서, R은 수소원자, 할로겐원자 또는 치환되거나 비치환된, 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시하고, 다수인 R들은 같거나 다를 수도 있다; A'는 단일결합, 또는 알킬렌기, 치환된 알킬렌기, 에테르기, 테오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 설펜아미도기, 우레탄기 및 우레아기 또는 이러한 기의 둘 이상의 조합으로 이루어진 기으로부터 선택되는 기를 표시한다; 및 R_p는 (pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 및 (pVI) 중의 어느 한 기를 표시한다.

식(pA)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체의 상세한 예가 하기 도시되어 있다.

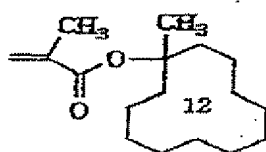




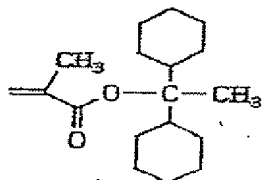
25



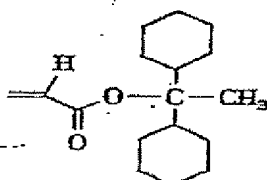
26



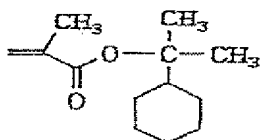
27



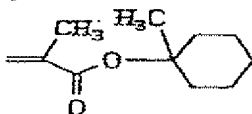
28



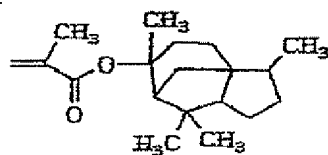
29



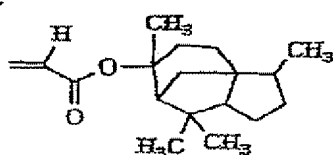
30



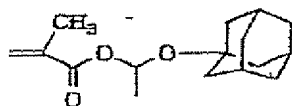
31



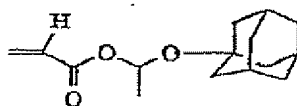
32



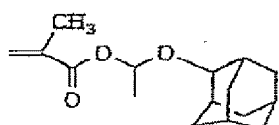
33



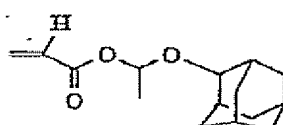
34

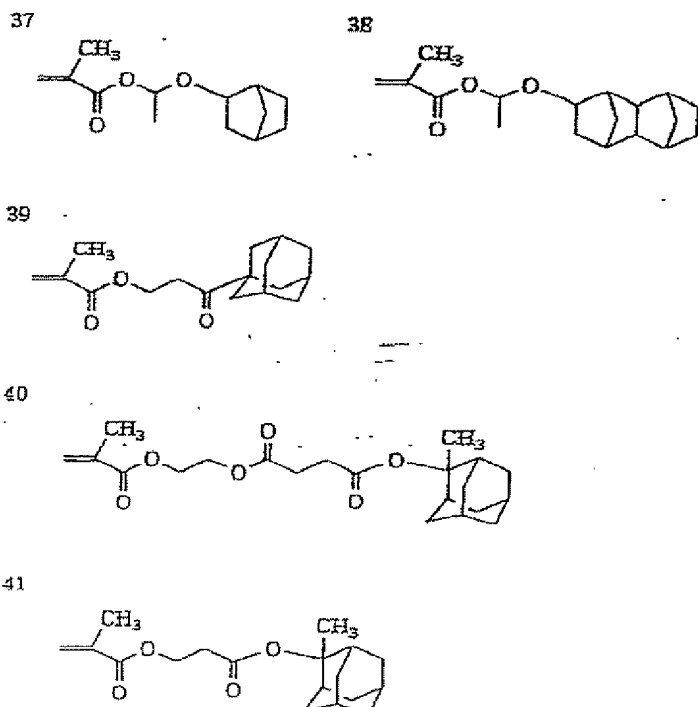


35



36





식(II)로 표시되는 기에서, Ra는 수소원자 또는 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하는데, m은 0 또는 2이고, Ra가 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하고, Rb~Re는 각각 개별적으로 수소원자 또는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시하고, m은 0~2인 정수를, n은 1~3인 정수를 표시하는데, m+n은 2~6인 정수이다.

식(II)에서 Ra로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시한다. 상기 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기가 있다. m이 0이나 2이면, Ra는 각각 탄소수 1~4인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 표시한다.

Rb~Re 중의 어느 하나로 표시되는 알킬기의 예에는 치환체를 가질 수도 있는 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 있다. 상기 직쇄상 또는 분기상의 알킬기로는 탄소수 1~12인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 또는 데실기가 더욱 더 바람직하다.

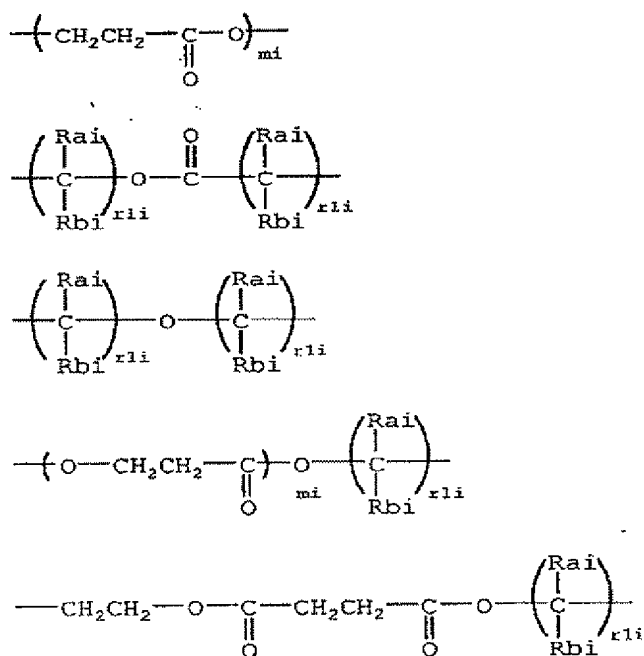
이러한 알킬기의 치환체의 예에는 탄소수 1~4인 알콕시기, 할로겐원자(예를 들면, 불소, 염소, 브롬, 요오드), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 있다.

식(II)에서, m이 0~2일 경우에, Ra는 메틸기나 에틸기가 바람직하고, m이 1일 경우에는, Ra는 수소원자가 바람직하고, Rb~Re는, 각각 수소원자 또는 메틸기가 바람직하다.

식(II)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위로는 하기식(AI)로 표시되는 반복단위가 바람직하다:

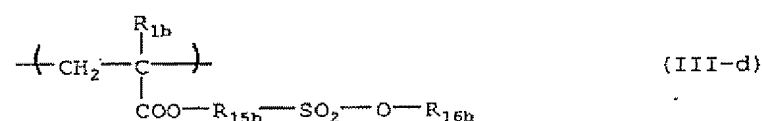
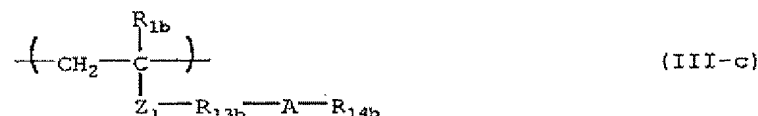
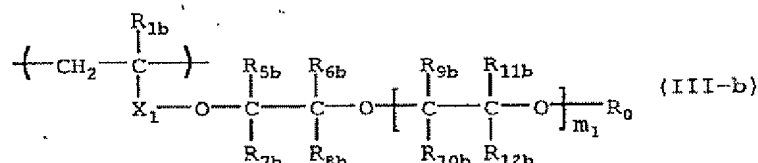


여기서, R 및 A'는 식(pA)에서 정의한 것과 동일한 의미이고, B는 식(II)로 표시되는 기를 표시한다. A'는 단일결합, 탄소수 1~10인 알킬렌기, 에테르기, 카르보닐기 및 에스테르기로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 1개의 기, 또는 이러한 기의 둘 이상의 조합으로 이루어진 2개의 기를 표시한다. 상기 기의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 2개의 기는 하기 구조를 보유하는 것이 바람직하다.

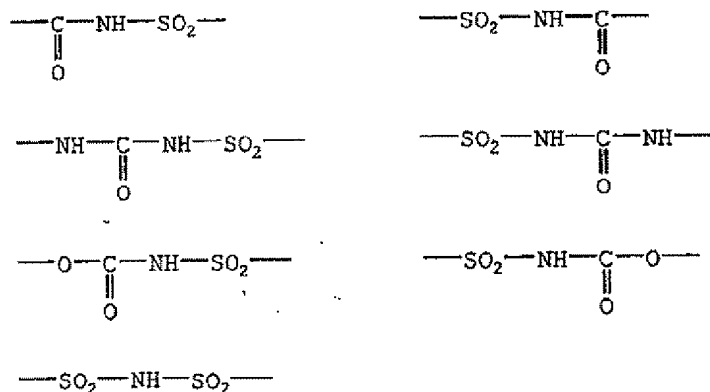


여기서, Rai, Rbi 및 rli는 후에 기재되는 것과 동일한 의미이고, mi는 1~3인 수이다.

본 발명에 사용되는 수지는 상기 반복단위에 부가적으로 다른 공중합 성분을 포함할 수도 있다. 이러한 기타 공중합성분의 예에는 하기식(III-a)~(III-d)으로 표시되는 반복단위가 있다. 이것을 함유함으로써, 상기 레지스트의 친수성이 증가하고, 부착력 등이 개선된다.



여기서, R_{1b} 는 상기한 것과 동일한 의미이고, $\text{R}_{5b} \sim \text{R}_{12b}$ 는 각각 개별적으로 수소원자 또는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기를 표시하고, R_0 는 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기 또는 치환체를 가질 수도 있는 아랄킬기를 표시하고, m 은 1~10인 정수를 표시하고, X_1 은 단일결합, 치환체를 가질 수도 있는 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴렌기, 단일기로 이루어지는 2가기 또는 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 설폰아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2개 이상의 기의 조합으로 이루어진 2가의 기를 표시하는데, 이것은 산의 작용으로 분해되지 않는다. Z_1 은 단일결합, 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 알킬렌기 또는 그 조합으로 이루어지는 2가의 기를 표시하고, R_{13b} 는 단일결합, 알킬렌기, 아릴렌기 또는 그 조합을 포함한 2가의 기를 표시하고, R_{15b} 는 알킬렌기, 아릴렌기 또는 그 조합으로 이루어지는 2가의 기를 표시하고, R_{14b} 는 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기 또는 치환체를 가질 수도 있는 아랄킬기를 표시하고, R_{16b} 는 수소원자, 치환체를 가질 수도 있는 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬기, 치환체를 가질 수도 있는 알케닐기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴기 또는 치환체를 가질 수도 있는 아랄킬기를 표시하고, A는 하기 도시한 관능기 중의 어느 하나를 표시한다:



R_{5b} ~ R_{13b} , R_O , R_{14b} , 및 R_{16b} 중의 어느 하나로 표시되는 상기 알킬기의 예에는 치환체를 가질 수도 있는 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 있다. 상기 직쇄상 또는 분기상의 알킬기로는 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 탄소수 1~10인 것이 더욱 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 또는 데실기가 더욱 더 바람직하다.

R_O , R_{14b} 또는 R_{16b} 로 표시되는 고리형 알킬기의 예로는 탄소수 3~30인 것이 있고, 그 상세한 예로는 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 아다만틸기, 노르보닐기, 보로닐기, 트리사이클로데카닐기, 디사이클로펜테닐기, 노르보르난 에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기, 테트라사이클로도데카닐기 및 스테로이드 잔기가 있다.

R_O , R_{14b} 또는 R_{16b} 로 표시되는 아릴기의 예로는 탄소수 6~20인 아릴기가 있는데, 이것은 치환체를 가질 수도 있다. 그에 관한 상세한 예로는 페닐기, 톨릴기 및 나프틸기가 있다.

R_O , R_{14b} 또는 R_{16b} 로 표시되는 아랄킬기로는 탄소수 7~20인 것이 있는데, 이는 치환체를 가질 수도 있다. 그에 관한 상세한 예로는 벤질기, 페네틸기 및 쿠밀기가 있다.

R_{16b} 로 표시되는 알케닐기에는 탄소수 2~6인 알케닐기가 있다. 그 구체적인 예로는, 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 사이클로펜테닐기, 사이클로헥세닐기, 3-옥소사이클로헥세닐기, 3-옥소사이클로펜테닐기 및 3-옥소인덴틸기가 있다. 이 중에서, 고리형 알케닐기는 각각 산소원자를 함유할 수도 있다.

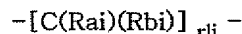
결합기 X_1 의 예에는 치환체를 가질 수도 있는 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 고리형 알킬렌기, 치환체를 가질 수도 있는 아릴렌기 또는 단결합이나, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 설펜아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일기, 또는 적어도 둘 이상의 기의 조합으로 이루어지는 2가의 기가 있는데, 이것은 산의 작용으로 분해되지 않는다.

Z_1 은 단일 결합, 에테르기, 에스테르기, 아미도기, 알킬렌기 또는 그 조합으로 이루어지는 2가기를 표시한다. R_{13b} 는 단일 결합, 알킬렌기, 아릴렌기 또는 그 조합으로 이루어지는 2가의 기를 표시한다. R_{15b} 는 알킬렌기, 아릴렌기 또는 그 결합물로 이루어지는 2가의 기를 표시한다.

X_1 , R_{13b} 또는 R_{15b} 로 표시되는 아릴렌기의 예에는 탄소수 6~10인 것이 있는데, 이것은 치환체를 가질 수도 있다. 그에 관한 상세한 예로는 페닐렌기, 톨릴렌기 및 나프틸렌기가 있다.

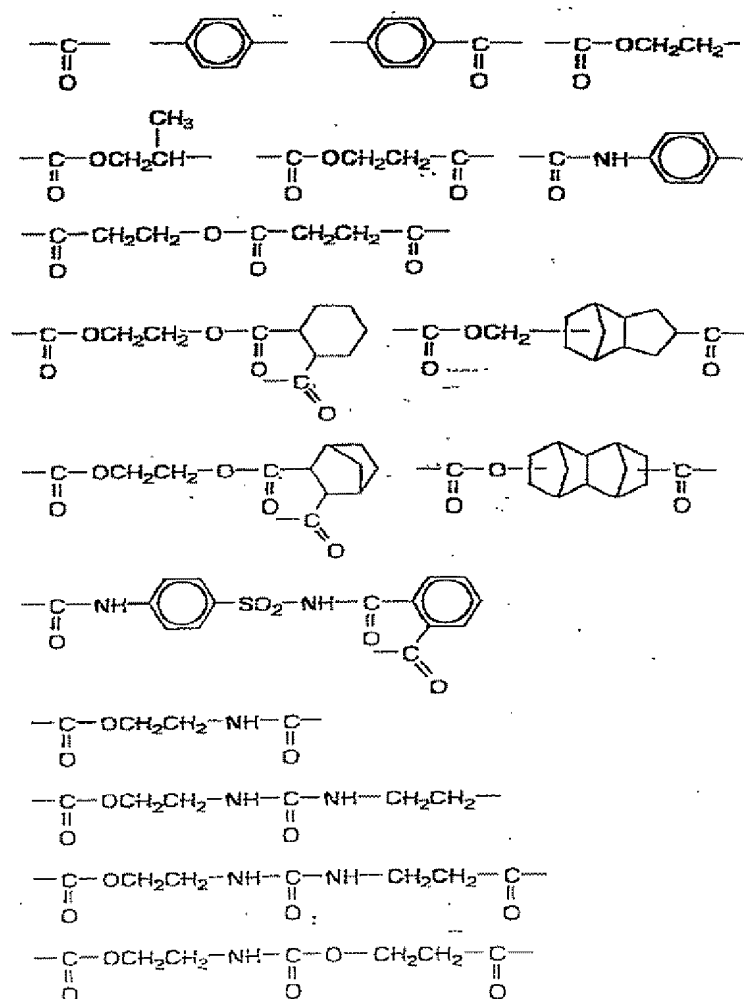
X_1 으로 표시되는 고리형 알킬렌기의 예에는 2가인 상기한 고리형 알킬기가 있다.

X_1 , Z_1 , R_{13b} 또는 R_{15b} 로 표시되는 알킬렌기의 예에는 하기 식으로 표시되는 기가 있다.



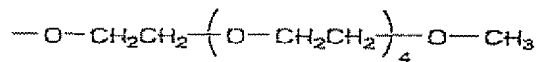
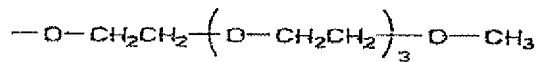
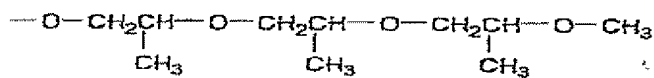
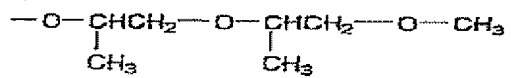
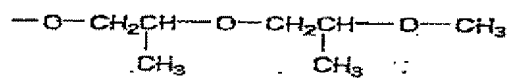
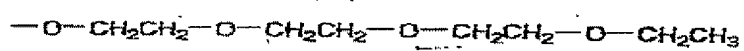
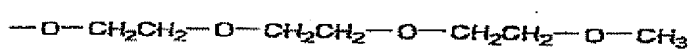
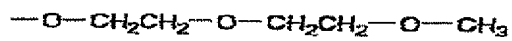
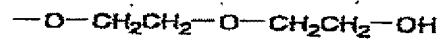
여기서, Rai 및 Rbi는 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 수소원자, 치환된 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 표시한다. 상기 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기와 같은 저급 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기가 더욱 바람직하다. 상기 치환된 알킬기의 치환체로는 히드록시기, 할로겐원자 및 알콕시기가 있다. 상기 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기와 같은 탄소수 1~4인 것이 있다. 상기 할로겐원자의 예에는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 및 요오드원자가 있다. rli는 1~10인 정수를 표시한다.

연결기 X_1 의 상세한 예가 하기 도식되어 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

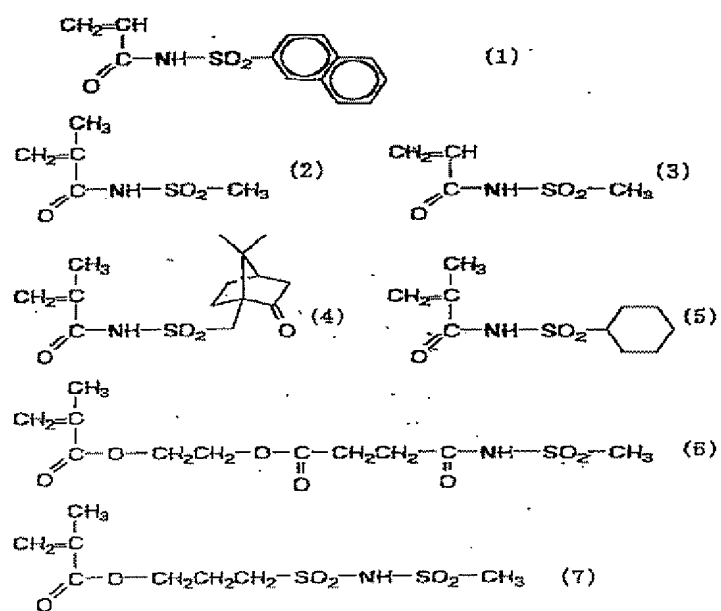


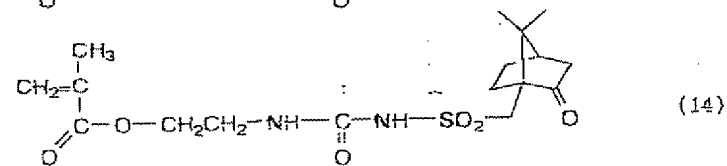
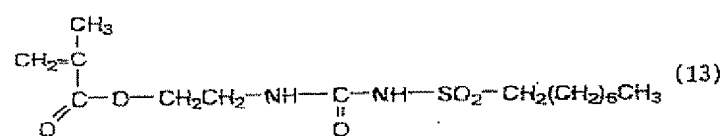
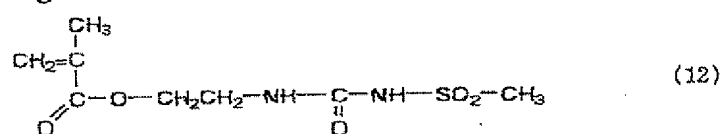
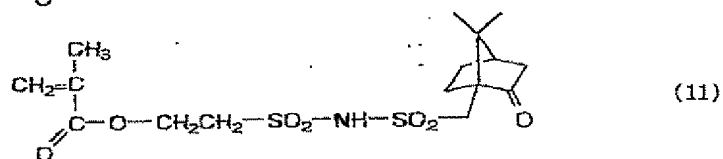
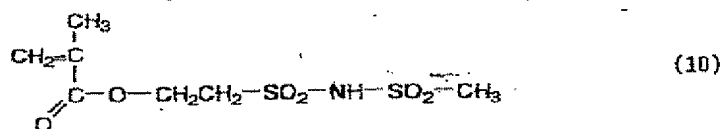
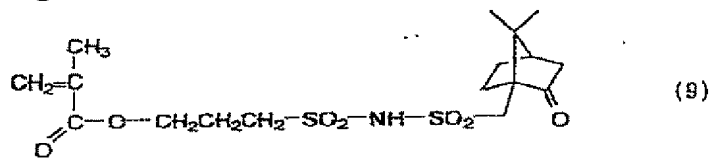
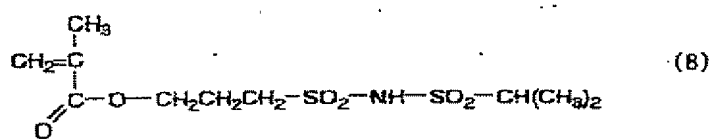
상기한 알킬기, 고리형 알킬기, 알케닐기, 아틸기, 아랄킬기, 알킬렌기, 고리형 알킬렌기 및 아틸렌기의 치환체의 예에는 카르복실기, 아실옥시기, 시아노기, 알킬기, 치환된 알킬기, 할로젠원자, 히드록시기, 알콕시기, 아세틸아미도기, 알콕시카르보닐기 및 아실기가 있다. 상기 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기 및 사이클로펜틸기와 같은 저급 알킬기가 있다. 상기 치환된 알킬기의 치환체의 예에는 히드록시기, 할로젠원자 및 알콕시기가 있다. 상기 알콕시기의 예에는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 및 부톡시기와 같은 탄소수 1~4인 알콕시기가 있다, 상기 아실옥시기의 예에는 아세톡시기가 있다. 상기 할로젠원자에는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 있다.

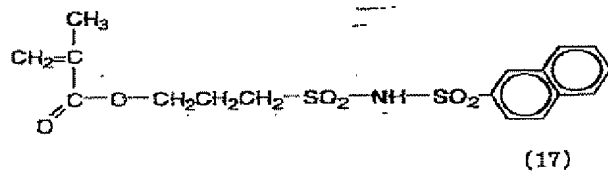
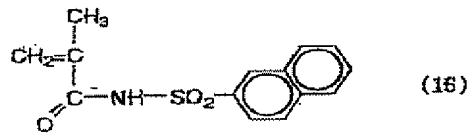
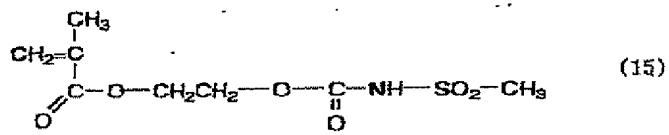
식(III-b)의 측쇄구조의 상세한 예로서, X_1 을 제외한 말단부의 상세한 예가 이하에 도시되어 있지만, 본 발명이 여기에 결코 한정되는 것은 아니다.



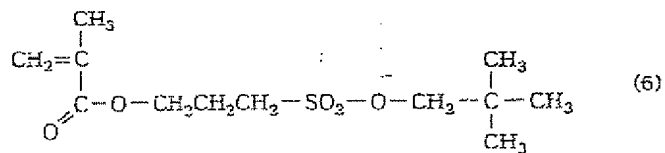
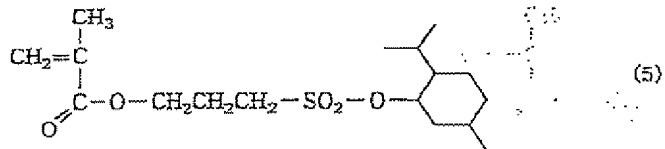
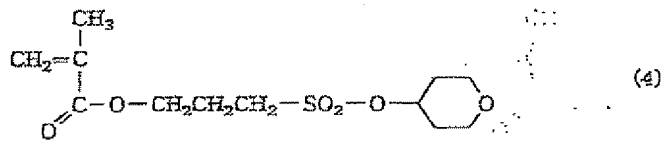
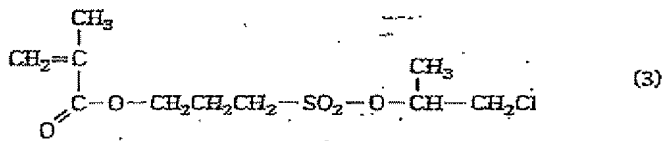
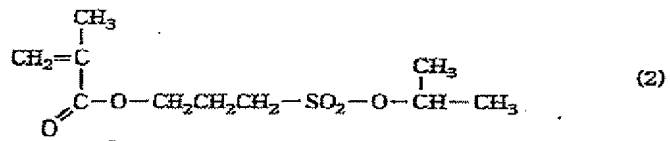
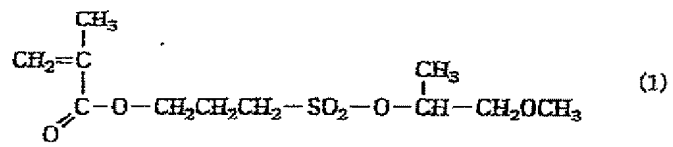
식(III-c)로 표시되는 반복구조단위에 대응하는 단량체의 상세한 예가 하기에 도시되지만, 본 발명이 여기에 결코 한정되는 것은 아니다.

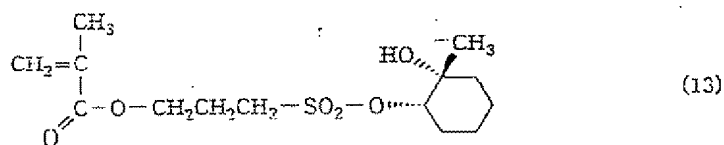
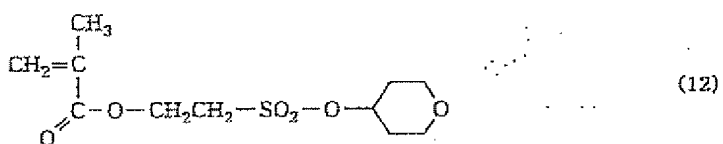
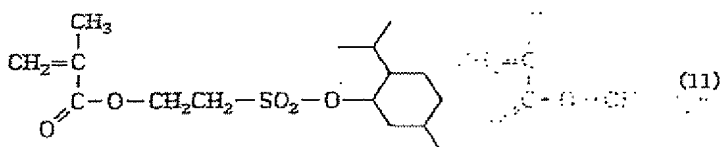
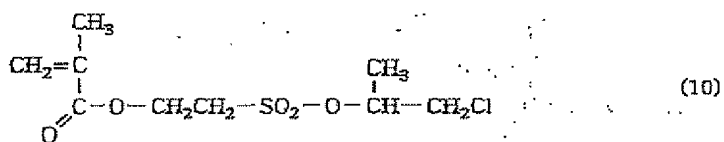
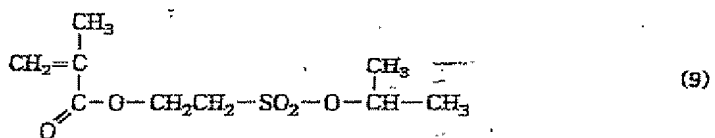
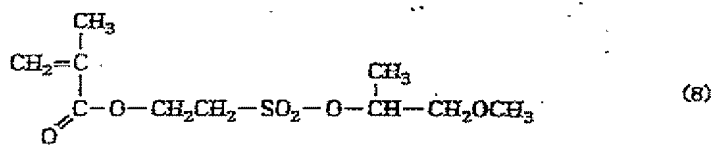
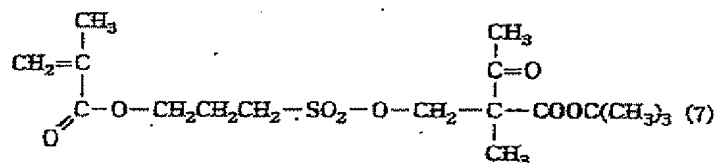


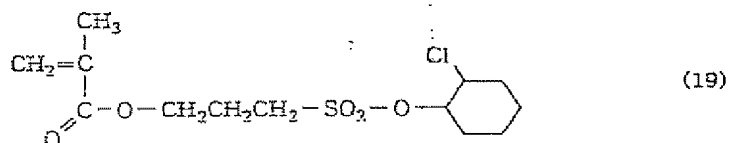
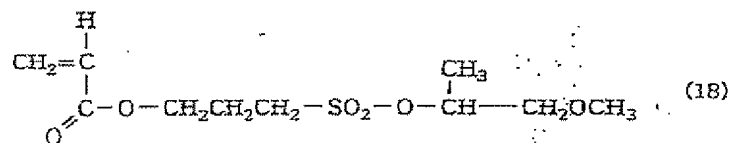
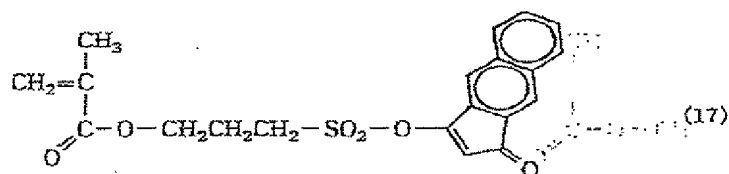
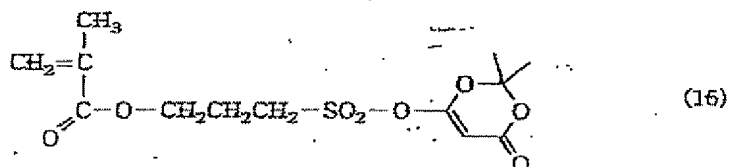
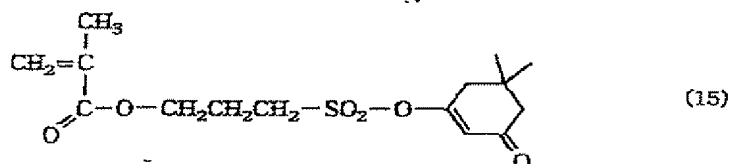
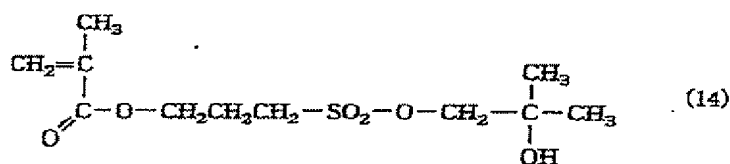




식(III-d)로 표시되는 반복구조단위의 상세한 예가 이하에 도시되지만, 본 발명이 이러한 것에 결코 한정되는 것은 아니다.







식(III-b)에서, R_{5b}~R_{12b}로는 각각 수소원자나 메틸기가 바람직하다. R로는 수소원자나 탄소수 1~4인 알킬기가 바람직하다. m₁은 1~6인 정수가 바람직하다.

식(III-c)에서, R_{13b}로는 단일결합이나 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 및 부틸렌기와 같은 알킬렌기가 바람직하다. R_{14b}로는 메틸기, 에틸기와 같은 탄소수 1~10인 알킬기, 사이클로프로필기, 사이클로헥실기 및 캄포잔기와 같은 고리형 알킬기, 나프틸기 또는 나프틸메틸기가 바람직하다. Z로는 단일결합, 에테르결합, 에스테르결합, 탄소수 1~6인 알킬렌기 또는 그 결합물이 바람직하지만, 특히 단일결합이나 에스테르 결합이 더 바람직하다.

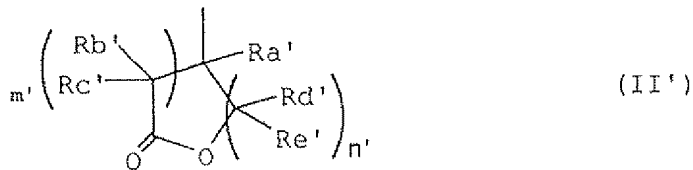
식(III-d)에서, R_{15b}로는 탄소수 1~4인 알킬렌기가 바람직하다. R_{16b}로는 치환체를 가질 수도 있는 메틸기, 치환체를 가질 수도 있는 에틸기, 치환체를 가질 수도 있는 프로필기, 치환체를 가질 수도 있는 이소프로필기, 치환체를 가질 수도 있는 부틸기, 치환체를 가질 수도 있는 네오펜틸기, 치환체를 가질 수도 있는 옥틸기와 같은 탄소수 1~8인 알킬기, 사이클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 보로닐기, 이소보로닐기, 펜틸기, 몰포틸기, 4-옥소사이클로헥실기, 치환체를 가질 수도 있는 페닐기, 치환체를 가질 수도 있는 톨루일기, 치환체를 가질 수도 있는 메시틸기, 치환체를 가질 수도 있는 나프틸기 또는 치환체를 가질 수도 있는 캄포잔기가 바람직하다. 이러한 기의 치환체로는 불소원자와 같은 할로겐원자, 탄소수 1~4인 알콕시기가 바람직하다.

본 발명에서, 식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위 중에서 식(III-b)와 (III-d)로 표시되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 수지의 바람직한 실시 형태가 하기 설명된다.

1) 식(I)로 표시되는 반복단위 및 (II)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위를 함유하고, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지. 식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 수지가 바람직하다.

2) 식(pI)~(pVI)중의 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소 구조를 보유하는 적어도 하나의 기에 의하여 보호되는 알칼리 가용성기를 함유하는 반복단위 및 식(I)로 표시되는 반복단위를 가지며, 산의 작용으로 분해되어 알칼리에서 용해도를 증가시킬 수 있는 수지. 상기 수지는 하기식(II')로 표시되는 기를 보유하는 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하다:



삭제

여기서, Ra'~Re'는 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4인 알킬기를 표시하지만, 수소원자나 메틸기가 바람직하고, m' 및 n'는 각각 개별적으로 0~3인 정수를 표시하는데, m'+n'이 2~6인 경우, m'은 0이나 1인 것이 바람직하고, n'은 1~3의 정수인 것이 바람직하다.

상기 수지가 식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하다.

건조예칭 내성, 표준현상액 적합성, 기관 부착력, 레지스트 프로파일 및 레지스트에 일반적으로 요구되는 특성인 해상력, 내열성 및 감도를 제어하기 위하여, 이러한 수지는 상기한 것에 이외에, 다양한 형태의 단량체 반복단위와의 공중합체로 사용될 수도 있다.

상기 반복단위의 예에는 하기 단량체에 대응하는 반복단위가 있지만, 본 발명이 결코 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

이러한 반복단위에 의해서, 상기 수지에 요구되는 성능, 특히 (1) 도포용매에 대한 용해도, (2) 필름 형성성(유리전이 온도), (3) 알칼리 현상성, (4) 필름손실(친수성/소수성 또는 알칼리-가용성기의 선택도), (5) 비노광부의 기관 부착력 및 (6) 건조예칭 내성을 미세하게 제어할 수 있다.

상기와 같은 공중합 단량체의 예에는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 알릴 화합물, 비닐 에테르 및 비닐 에스테르로부터 선택되는 부가중합성 불포화 결합을 한개 보유하는 화합물이 있다.

그에 관한 상세한 예에는 알킬(탄소수 1~10인 알킬기가 바람직함) 아크릴레이트(예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, t-옥틸 아크릴레이트, 클로로에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필 아크릴레이트, 5-히드록시펜틸 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 메톡시벤질 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트)와 같은 아크릴산 에스테르류;

알킬(탄소수 1~10인 알킬기가 바람직함) 메타크릴레이트(예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 클로로벤질 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 4-히드록시

부틸 메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸 메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트)와 같은 메타크릴산 에스테르류;

아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드(메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥틸기, 옥틸기, 사이클로헥실기 및 히드록시에틸기와 같은 탄소수 1~10인 알킬기임), N,N-디알킬아크릴아미드(메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기 및 사이클로헥실기와 같은 탄소수 1~10인 알킬기임), N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드와 같은 아크릴아미드류;

메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기 및 사이클로헥실기와 같은 탄소수 1~10인 알킬기), N,N-디알킬메타크릴아미드(여기서, 알킬기는, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기임) 및 N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드와 같은 메타크릴아미드류;

알릴 에스테르(예를 들어, 알릴 아세테이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 카프레이트, 알릴 라우레이트, 알릴 팔미테이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트) 및 알릴옥시 에탄올과 같은 알릴 화합물류;

알킬 비닐 에테르(예를 들어, 헥실 비닐 에테르, 옥틸 비닐 에테르, 데실 비닐 에테르, 에틸헥실 비닐 에테르, 메톡시에틸 비닐 에테르, 에톡시에틸 비닐 에테르, 클로로에틸 비닐 에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필 비닐 에테르, 2-에틸부틸 비닐 에테르, 히드록시에틸 비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 디메틸아미노에틸 비닐 에테르, 디에틸아미노에틸 비닐 에테르, 부틸아미노에틸 비닐 에테르, 벤질 비닐 에테르, 테트라하이드로푸르푸릴 비닐 에테르)와 같은 비닐 에테르류;

비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 발레레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐-β-페닐 부티레이트 및 비닐 클로로헥실카복실레이트와 같은 비닐 에스테르류;

디알킬 이타코네이트(예를 들어, 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트); 푸마르산의 디알킬 에스테르(디부틸 푸마레이트) 및 푸마르산의 모노알킬 에스테르; 및

아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레인산 무수물, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레일로니트릴이 있다. 이외에도, 상기한 다양한 반복단위와 공중합할 수 있는 부가중합성 불포화 화합물이 사용될 수 있다.

상기한 수치 중에서, 각 반복단위의 몰비 함유량은 산도, 레지스트의 건조예칭 내성, 표준현상액 적합성, 기관부착력, 레지스트 프로파일의 라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도, 및 해상력, 내열성 및 감도와 같은 레지스트에 요구되는 일반적인 성능을 제어하기 위해, 적절하게 선택될 수 있다.

본 발명에 사용되는 수치에서의 각 반복단위의 함유량은, 실시예로서, 상기한 바람직한 실시형태를 인용함으로써 이하에 설명할 것이다.

실시형태 1):

수지 중에 식(I)로 표시되는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위를 기준으로 해서 20~75몰%이고, 25~70몰%가 바람직하며, 30~65몰%가 더욱 바람직하다.

수지 중에 식(II)로 표시되는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위를 기준으로 해서 30~70몰%이고, 35~65몰%가 바람직하며, 40~60몰%가 더욱 바람직하다.

수지 중에 식(III-a)~(III-d)중의 어느 하나로 표시되는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위를 기준으로 해서 일반적으로 0.1~30몰%이고, 0.5~25몰%가 바람직하며, 1~20몰%가 더욱 바람직하다;

실시형태 2)

본 발명의 수치 중에 식(I)로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위를 기준으로 해서 0.1~25몰%이고, 0.5~22몰%가 바람직하며, 1~20몰%가 더욱 바람직하다.

식(pI)~(pVI) 중의 어느 하나로 표시되는 구조에 의해 보호되는 알칼리-가용성 기를 보유하는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위를 기준으로 해서 10~70몰%이고, 15~65몰%가 바람직하며, 20~60몰%가 더욱 바람직하다.

본 발명의 수지 중에 식(II)로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위를 기준으로 해서 20~70몰%이고, 25~65몰%가 바람직하며, 30~60몰%가 더욱 바람직하다.

수지 중에 식(III-a)~(III-d) 중의 어느 하나로 표시되는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위를 기준으로 해서 일반적으로 0.1~30몰%이고, 0.5~25몰%가 바람직하며, 1~20몰%가 더욱 바람직하다.

다른 공중합체 성분으로의 단량체를 기준으로, 상기 반복단위의 수지 중의 함유량은 요구되는 레지스트의 성능에 따라서 적당하게 선택될 수도 있지만, 산-분해성기 함유 반복단위와 식(I)로 표시되는 반복단위의 전체 몰수를 기준으로 해서 99몰% 이하가 바람직하지만, 90몰% 이하가 더욱 바람직하며, 80몰% 이하가 더욱더 바람직하다.

상기한 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산치로 1,000~1,000,000이 바람직하고, 1,500~500,000이 더 바람직하고, 2,000~200,000이 더욱 더 바람직하며, 2,500~100,000이 가장 바람직하다. 중량 평균 분자량이 크면 클수록, 내열성이 증가하지만 현상성은 감퇴한다. 따라서, Mw는 이들간의 발란스를 고려하여 바람직한 범위로 제어된다.

본 발명에 사용되는 수지는 예를 들어 라디칼 중합법과 같은 통상적인 방법으로 합성할 수 있다.

본 발명의 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물에서, 전체 조성물에 첨가되는 산-분해성 수지의 양은, 레지스트의 전체 고형성분을 기준으로 해서 40~99.99중량%가 바람직하고, 50~99.97중량%가 더 바람직하다.

본 발명의 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물에 사용될 수도 있는 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제는, 불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제 및 불소원자와 규소원자를 둘 다 함유하는 계면활성제로부터 선택되는 적어도 하나의 계면활성제이다.

본 발명의 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물이 산-분해성 수지 및 계면활성제를 함유하는 경우, 250nm이하, 바람직하게는 220nm이하의 노광용 광원을 사용하여 얻어지는 레지스트 패턴은 감도, 해상력, 기관부착력 및 건조에칭 내성에서 우수한 성능을 보유했을 수 있으며, 동시에 이것은 현상결점 및 스컴을 저감시킬 수 있다.

상기 계면활성제의 예로는 JP-A-62-36663, JP-A-61-226746, JP-A-61-226745, JP-A-62-170950, JP-A-63-34540, JP-A-7-230165, JP-A-8-62834, JP-A-9-54432 및 JP-A-9-5988에 기재되어 있는 계면활성제가 있다. 또한, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.

사용될 수 있는 상기 시판의 계면활성제의 예로는, EFtop EF301 및 EF303(신 아키타 카세이 회사 제품), Florad FC430 및 431(수미토토 3M 회사 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), 및 Surfion S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 글래스 회사 제품)과 같은 불소함유 계면활성제 및 규소함유 계면활성제로서 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에츠 화학회사 제품)을 사용할 수 있다.

상기 혼합되는 계면활성제의 양은, 본 발명의 조성물의 고형 함유량을 기준으로 해서, 일반적으로 0.001~2중량%이고, 0.01~1중량%가 바람직하다.

이러한 계면활성제를 단독이나 둘 이상의 조합의 형태로 사용할 수도 있다.

상기한 것 이외의 계면활성제의 상세한 예로는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르; 폴리옥시에틸렌 옥틸 페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐 페놀 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 에테르; 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블럭 공중합체; 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레레이트, 소르비탄 트리올레레이트 및 소르비탄 트리스테아레이트와 같은 소르비탄 지방산 에스테르; 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레레이트, 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트와 같은 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르 등과 같은 비이온성 계면활성제가 있다.

이러한 제면 활성제의 혼합량은, 본 발명의 조성물의 전체 고형물 함유량의 100중량부당, 일반적으로 2중량% 이하이고, 1중량% 이하가 바람직하다.

이러한 제면활성제는 단독으로, 또는 조합의 형태로 사용할 수도 있다.

식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물

본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 상기한 수치 및 광산발생제에 부가적으로, 기본적인 구성성분으로서 상기 식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물을 함유할 수도 있다.

식(I)에서, X_c 는 산소원자, 황원자, $-N(R_{53})-$ 또는 단일결합을 표시한다.

식(CI)에서 R_{51} , R_{52} 또는 R_{53} 으로 표시되는 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기 등의 탄소수 1~8인 알킬기가 있다.

식(CI)에서, $-C(=O)-O-R_c$ 는 산의 작용으로 분해될 수 있는 기이다.(이것을 또한 산-분해성기라고도 함)

상기한 식에서, R_c 의 예에는 t-부틸기, 메톡시 t-부틸기 및 t-아밀기와 같은 3차 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-사이클로헥실옥시에틸기 및 1-[2-(n-부톡시)-에톡시에틸기]와 같은 치환체를 가질 수도 있는 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기 및 1-에톡시메틸기와 같은 알콕시메틸기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로퓨라닐기, 트리메틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기 및 디이소프로필메틸실릴기와 같은 트리알킬실릴기, 및 3-옥소사이클로헥시기가 있다.

R_c 는 가교함유 탄화수소기 또는 나프탈렌 고리를 보유하는 n_1 가 잔기이다. 상기 가교함유 탄화수소기를 보유하는 n_1 가 잔기의 예에는 아다만탄, 노르보르난, 트리사이클로데칸, 테트라사이클로데칸, 피넨, 테르펜, 및 각각 n_1 개의 결합을 각각 갖는 스테로이드가 있다.

나프탈렌 고리를 함유하는 상기 n_1 가 잔기의 예에는 n_1 개의 결합을 갖는 나프탈렌 고리가 있다.

상기 가교 함유 탄화수소기 또는 나프탈렌 고리는 결합된 자리 이외에 치환체를 가질 수도 있다. 상기 치환체의 바람직한 예로는 할로겐원자, 시아노기, 탄소수 1~4인 알킬기, 탄소수 1~4인 알콕시기, 탄소수 1~4인 아실기, 탄소수 1~4인 아실옥시기 및 탄소수 2~5인 알콕시카르보닐기가 있다.

q_1 은 0~10인 정수이고, 0~7이 바람직하며, 0~5가 더 바람직하다.

식(CII)에서 R_{60} 으로 표시되는 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기와 같은 탄소수 1~8인 알킬기가 있다.

식(II)에서, $-O-R_{61}-$ 은 산의 작용으로 분해될 수 있는 기(산-분해성기)이다.

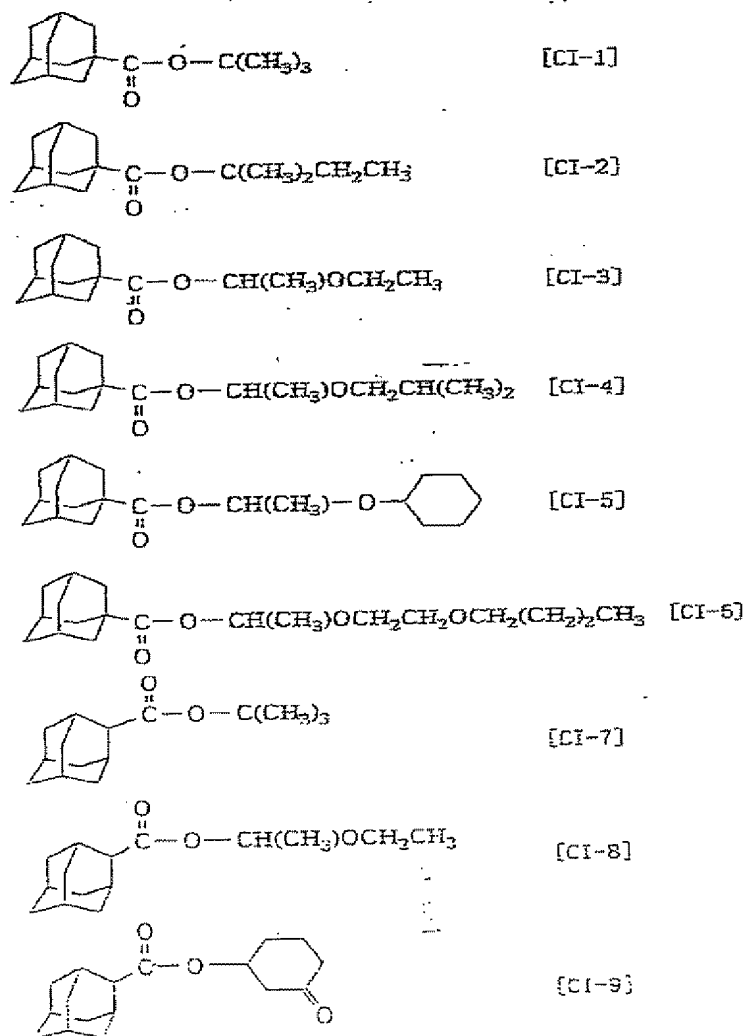
R_{61} 의 예에는 t-부틸기, 메톡시 t-부틸기 및 t-아밀기와 같은 3차 알킬기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-사이클로헥실옥시에틸기 및 1-[2-(n-부톡시)-에톡시에틸기]와 같은 치환체를 가질 수도 있는 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기 및 1-에톡시메틸기와 같은 알콕시메틸기, t-부톡시카르보닐기 및 t-아밀옥시카르보닐기와 같은 3차 알콕시카르보닐기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로퓨라닐기, 트리메틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기 및 디이소프로필메틸실릴기와 같은 트리알킬실릴기, 및 3-옥소사이클로헥실기가 있다.

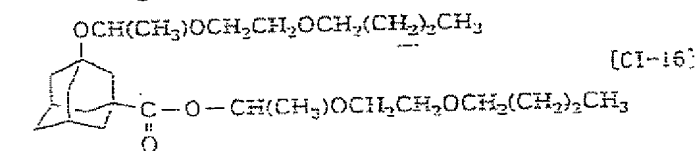
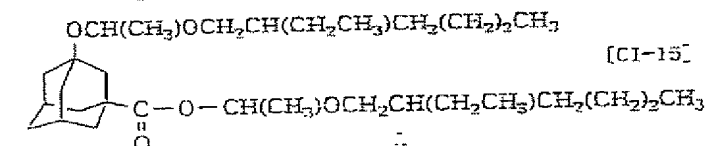
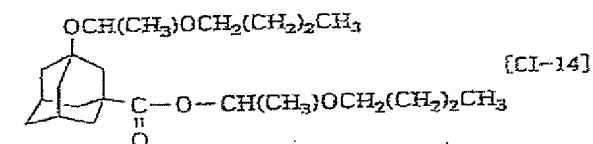
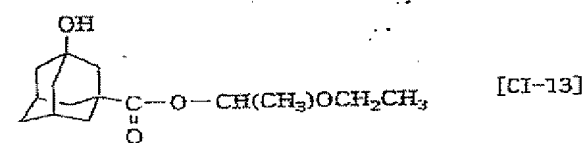
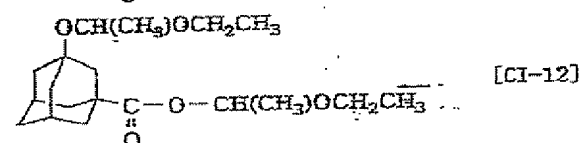
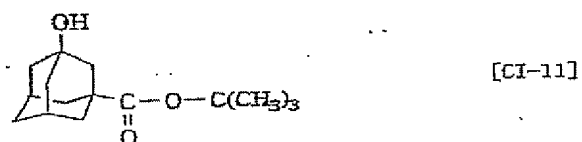
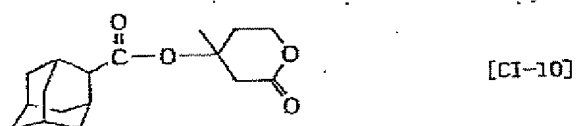
본 발명의 식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물은, 대응하는 카르복실산, 산 클로라이드와 같은 카르복실산 유도체 또는 대응하는 나프톨 유도체를 $R_c'-OH$, $R_c'-X_c$ (할로젠)이나 대응하는 올레핀과 반응시키거나, 나프톨 유도체와 디알콕시카르보닐 에테르와 반응시킴으로써 합성할 수도 있다.

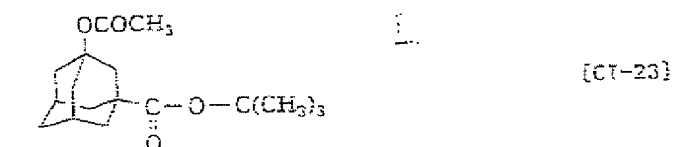
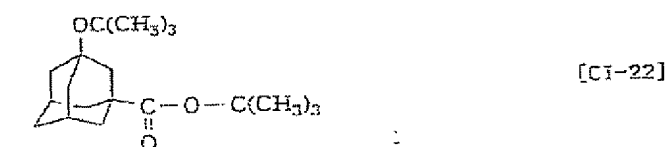
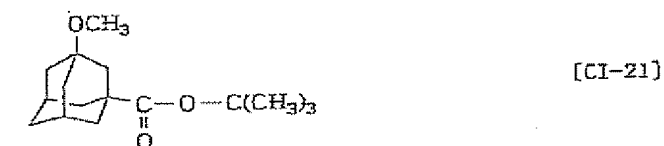
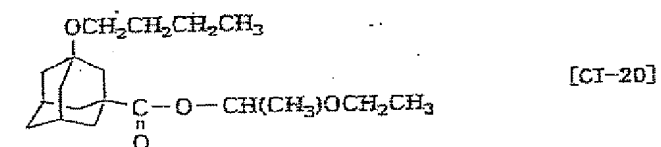
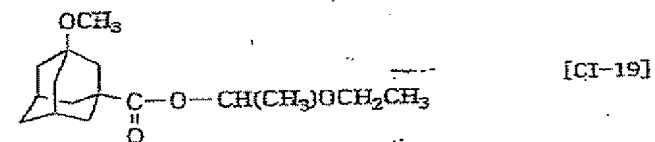
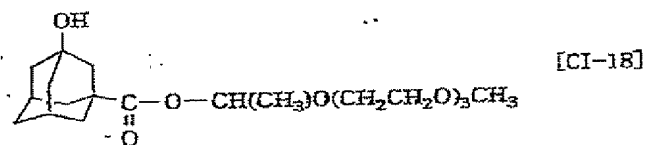
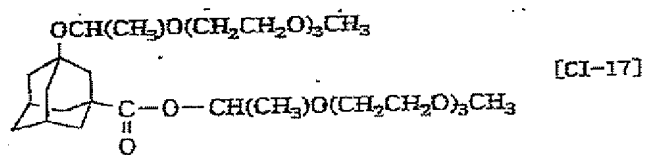
본 발명의 포지티브 감광성 조성물에서, 식(CI)나 (CII)로 표시되는 화합물로 이루어지는 용해 저해제를 단독으로, 또는 그들 중 2종 이상의 조합으로 사용할 수도 있다.

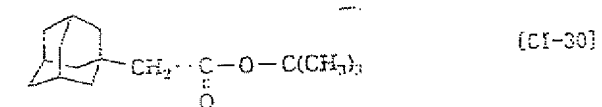
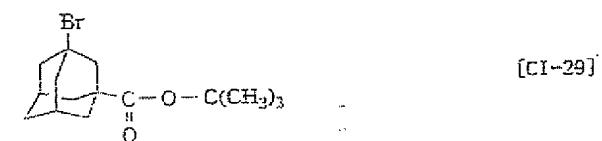
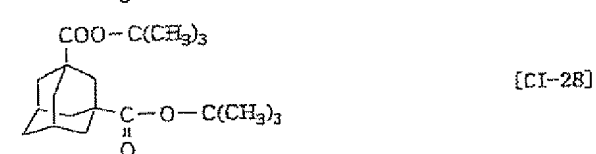
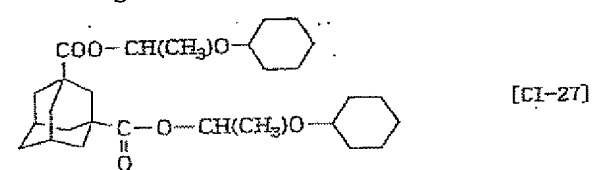
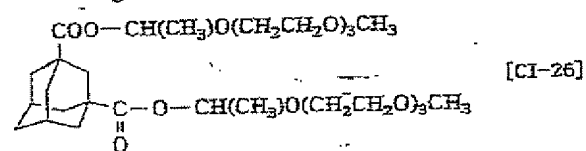
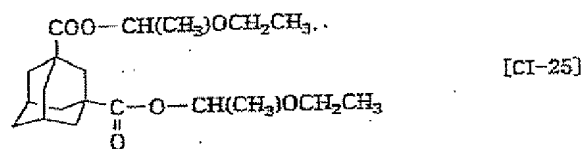
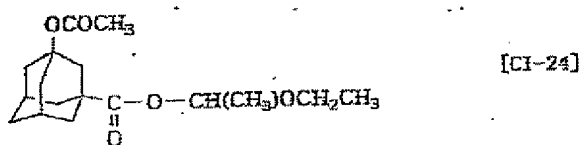
본 발명의 포지티브 감광성 조성물에서, 식(CI)나 (CII)로 표시되는 화합물의 함유량은, 전체 고형물 함유량을 기준으로 해서 일반적으로 1~40중량%이지만, 3~30중량%가 바람직하다.

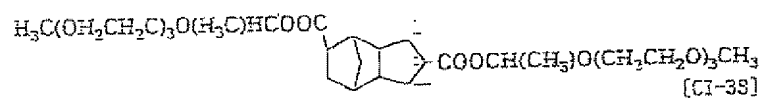
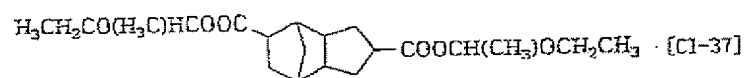
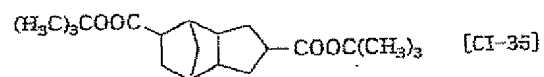
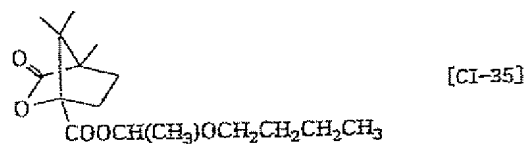
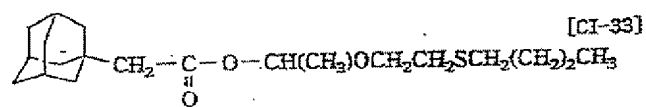
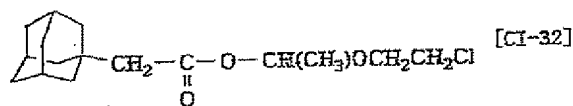
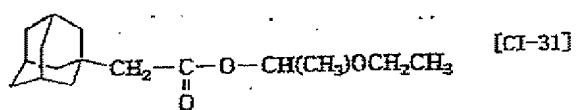
식(CI)로 표시되는 화합물의 상세한 예가 하기 화합물[CI-1]~[CI-108]로 도시되어 있고, 식(CII)로 표시되는 화합물의 상세한 예가 하기 화합물[CII-1]~[CII-52]로 도시되어 있지만, 본 발명에 사용될 수 있는 화합물이 여기에 한정되는 것은 결코 아니다.

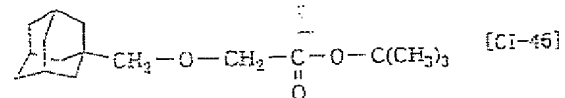
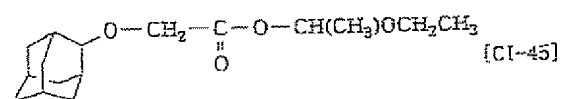
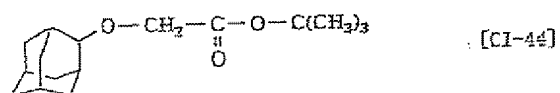
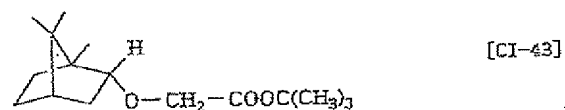
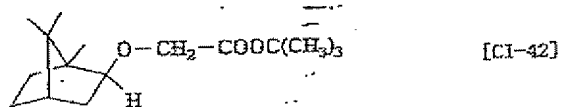
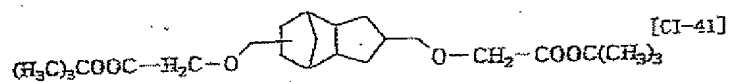
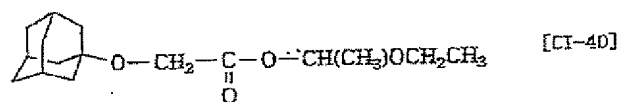
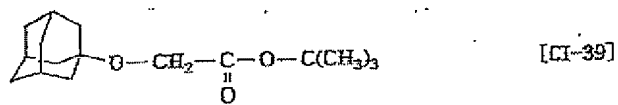


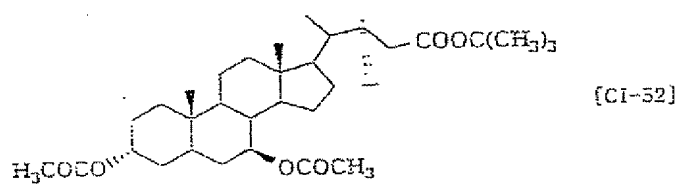
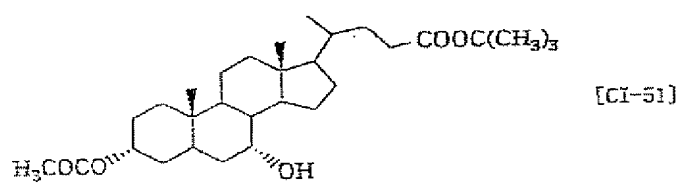
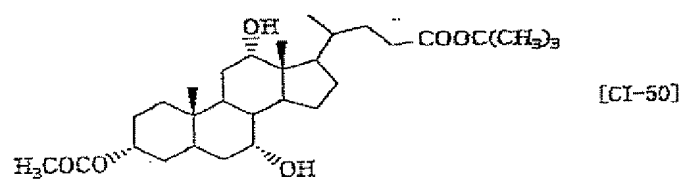
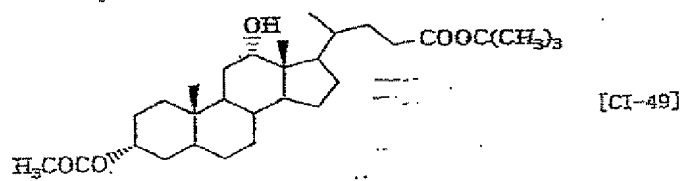
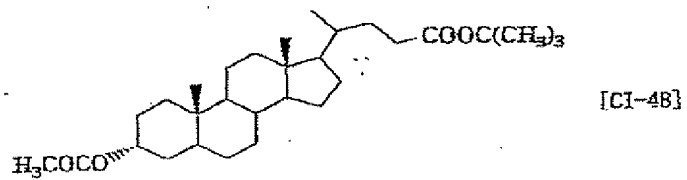
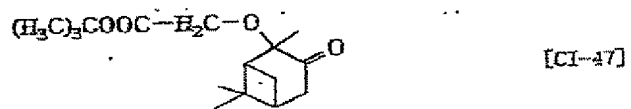


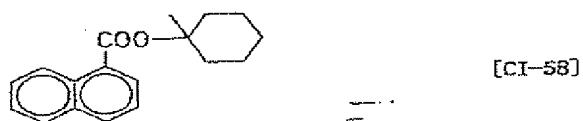
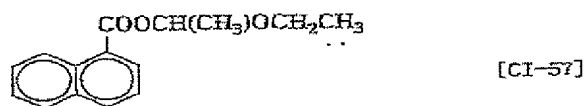
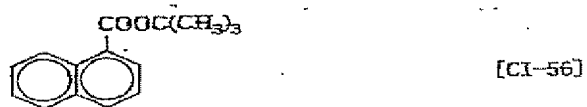
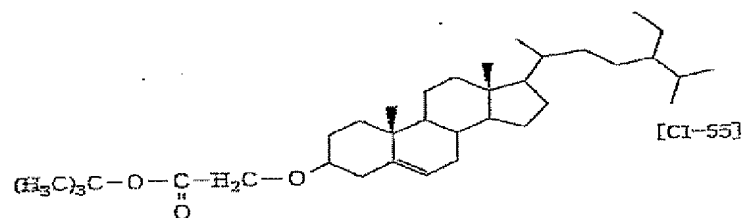
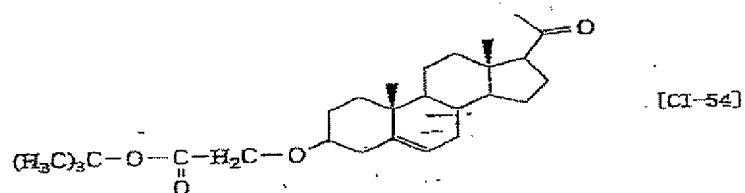
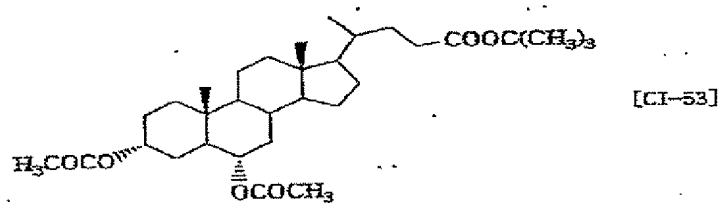


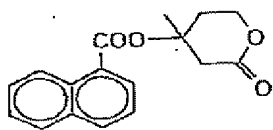




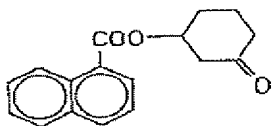




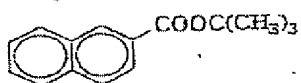




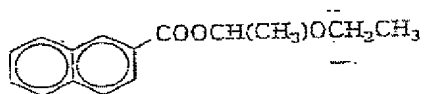
[CI-59]



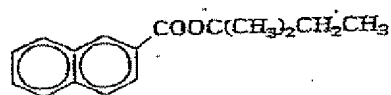
[CI-60]



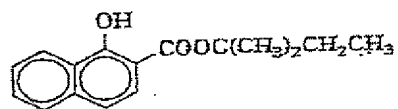
[CI-61]



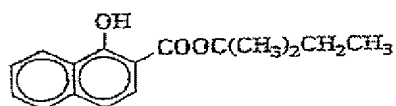
[CI-62]



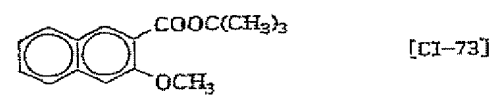
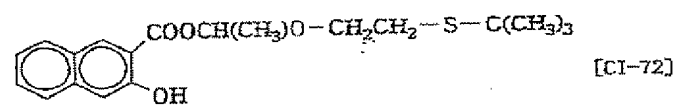
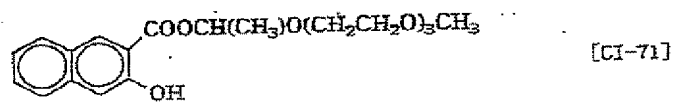
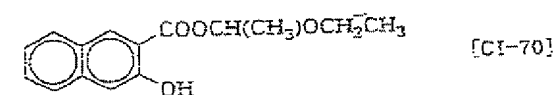
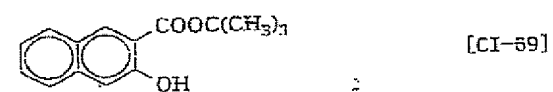
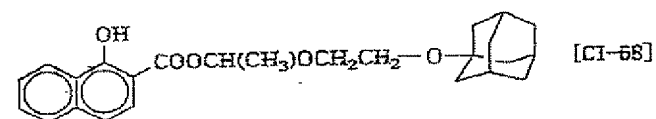
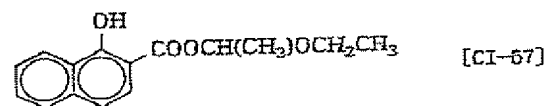
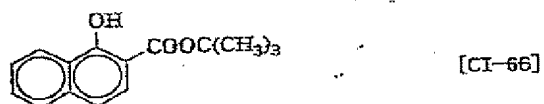
[CI-63]

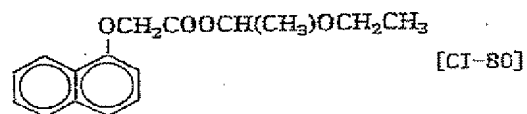
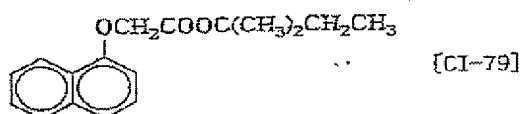
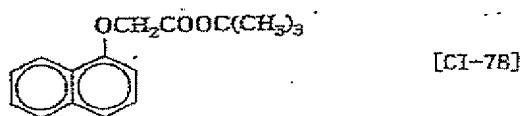
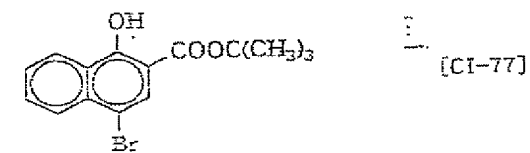
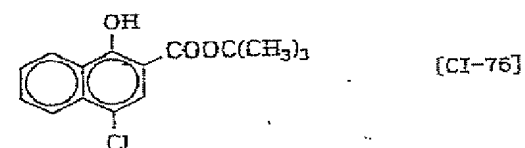
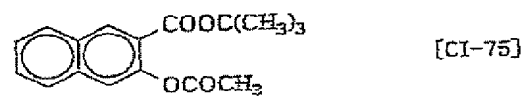
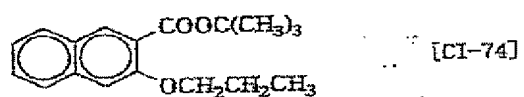


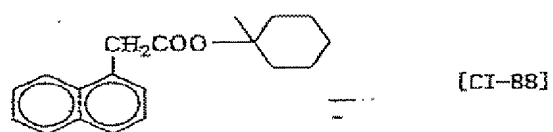
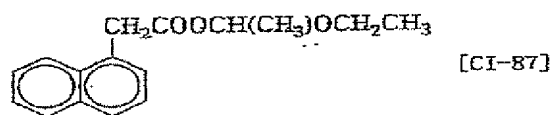
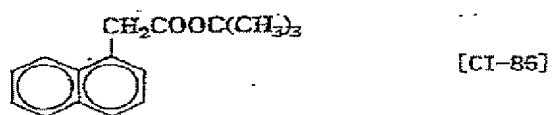
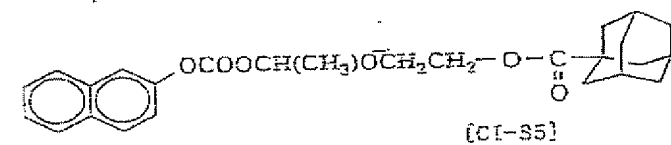
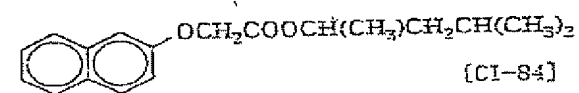
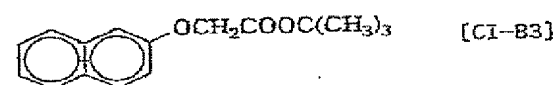
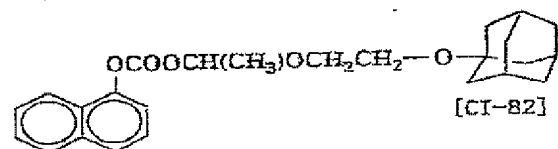
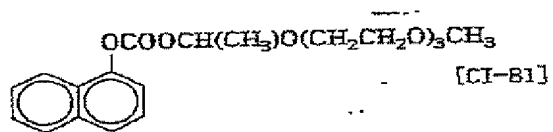
[CI-64]

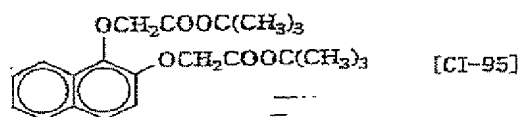
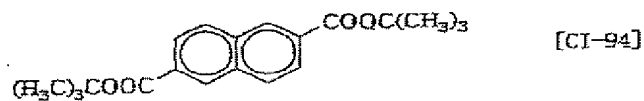
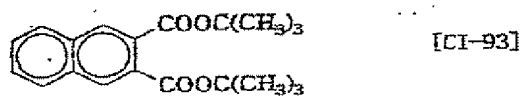
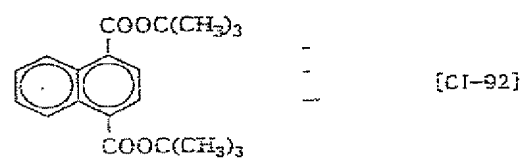
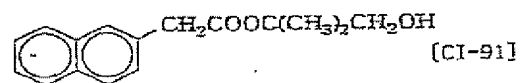
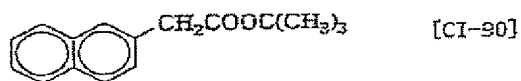
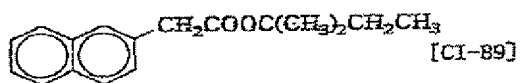


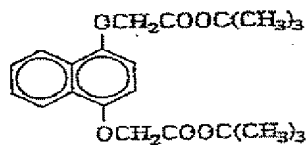
[CI-65]



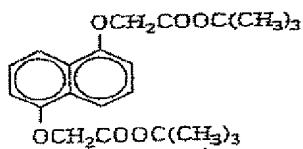




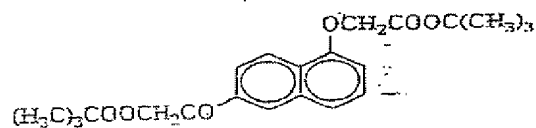




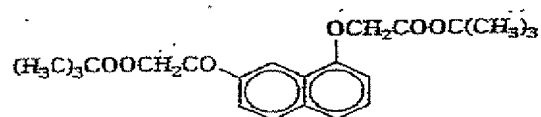
[CI-95]



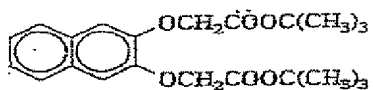
[CI-97]



[CI-98]



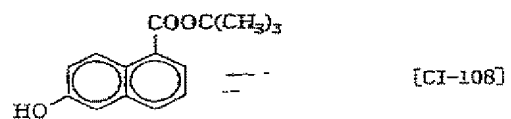
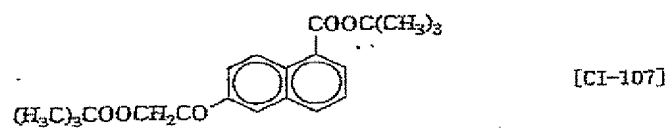
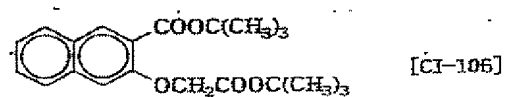
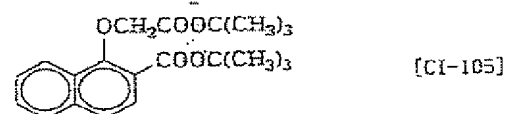
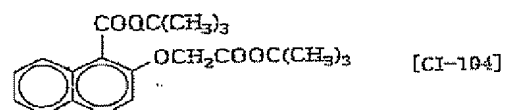
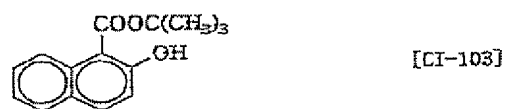
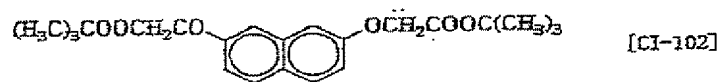
[CI-99]

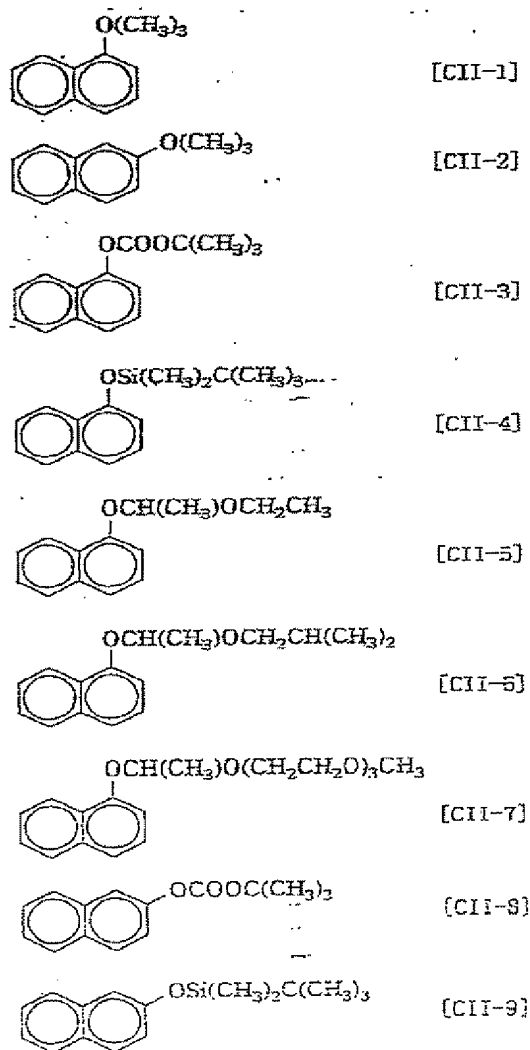


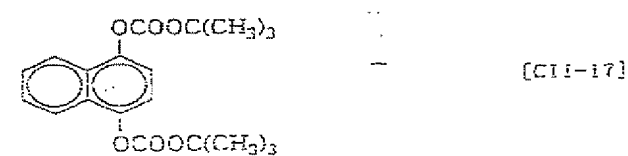
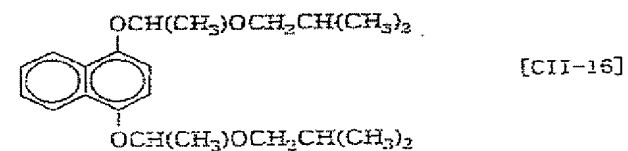
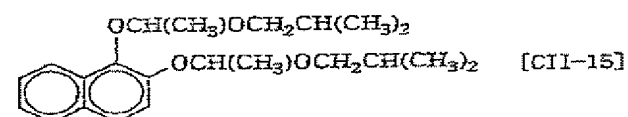
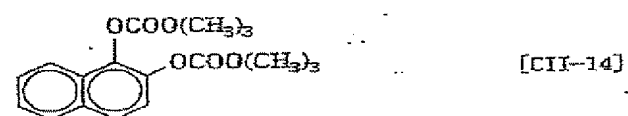
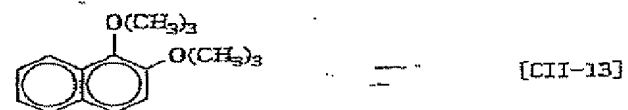
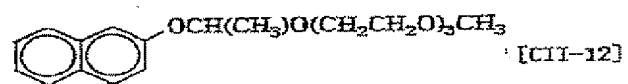
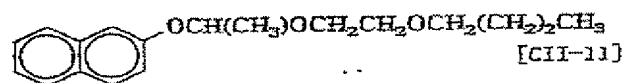
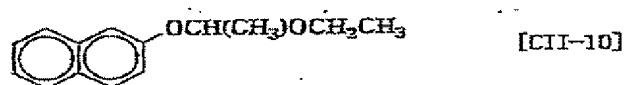
[CI-100]

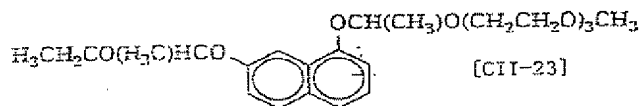
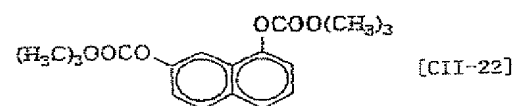
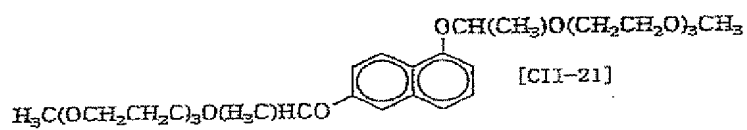
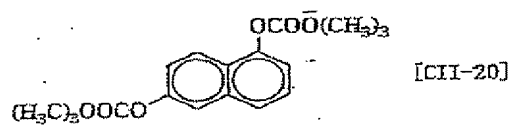
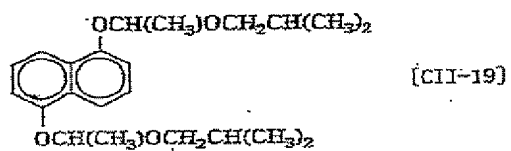
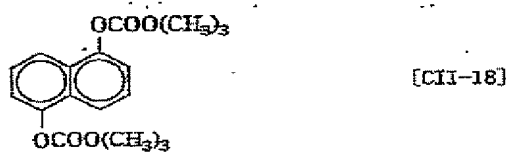


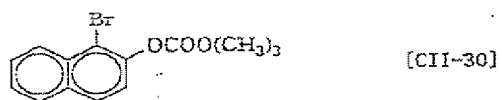
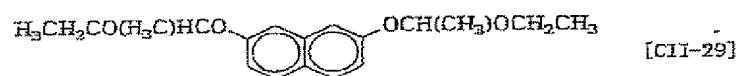
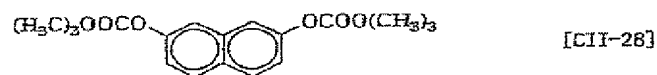
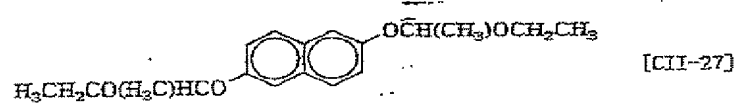
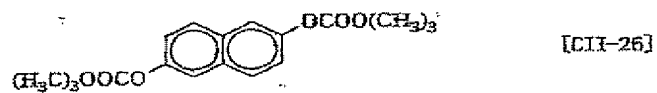
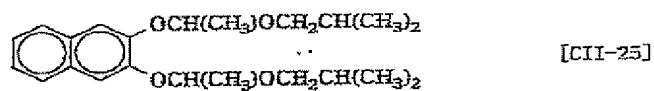
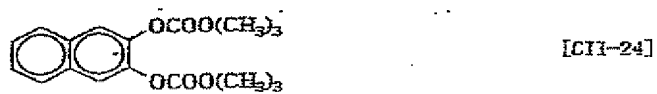
[CI-101]

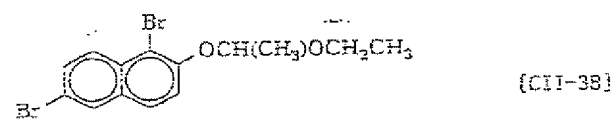
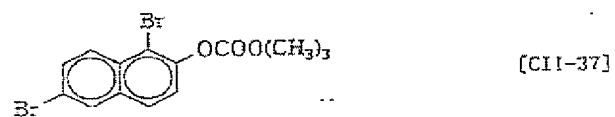
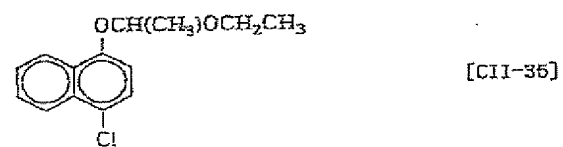
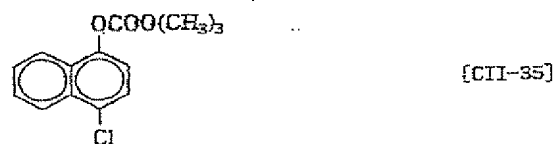
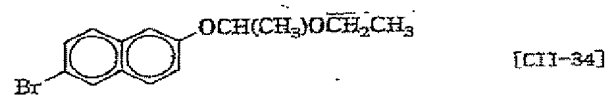
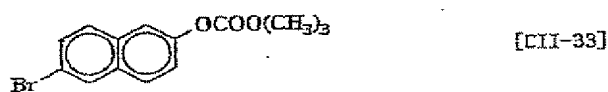
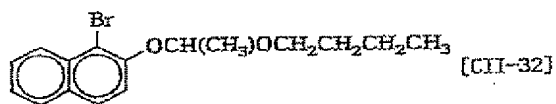
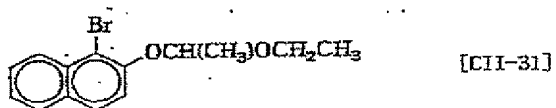


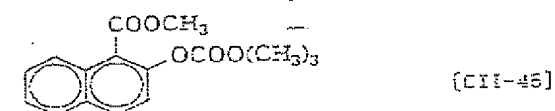
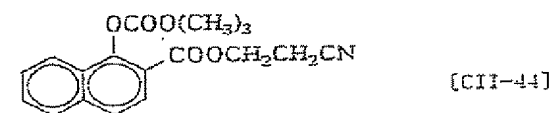
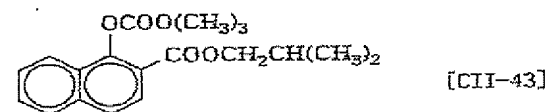
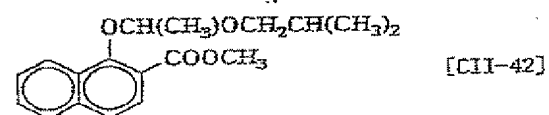
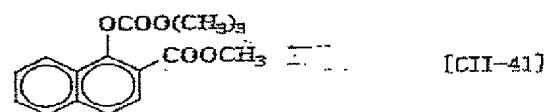
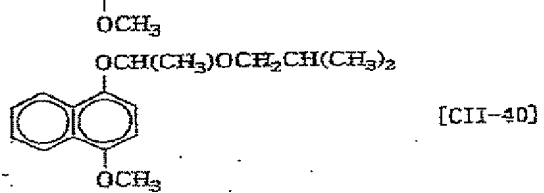
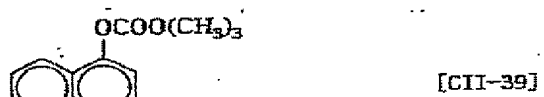


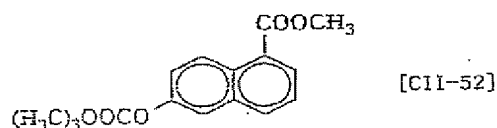
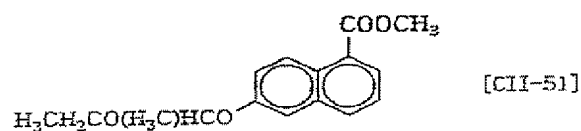
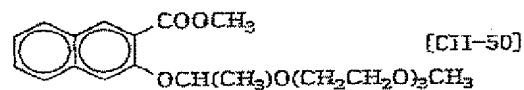
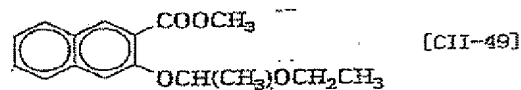
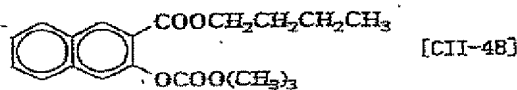
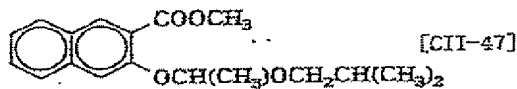
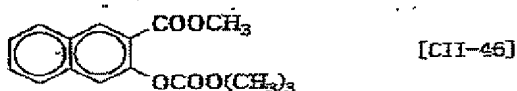








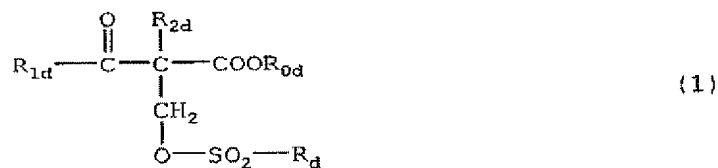


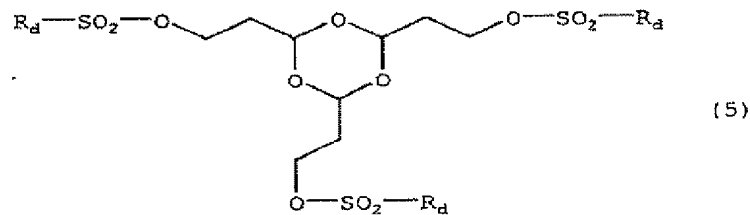
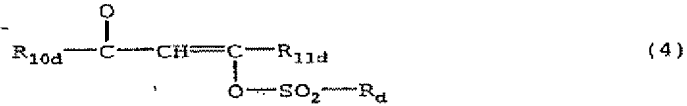
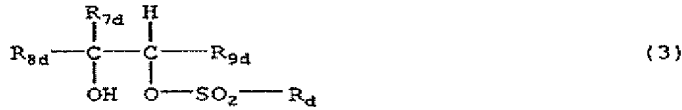
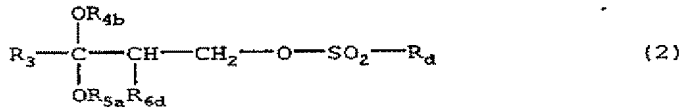


산의 작용으로 분해되어 설포산을 발생할 수 있는 화합물(하기 "설포산 발생화합물"이라고 함)이 이하에 설명되어 있다.

본 발명에서, 설포산 발생화합물은 산의 존재하에서 안정하지만, 노광시 광산발생제로부터 발생하는 산의 작용에 의해서 분해되어 설포산을 생성한다. 설포산 발생화합물로부터 생성되는 산은 산도가 강한 강산인 것이 바람직하지만, 보다 상세하게는 산의 해리상수(pKa)가 3이하인 것이 바람직하고, 2이하인 것이 보다 바람직하다.

설포산 발생화합물로부터 발생된 산은, 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 보유하는 설포산인 것이 바람직하다. 상기 설포산 발생화합물로는 하기식(1)~(5)중의 어느 하나로 표시되는 화합물이 바람직하다:





여기서,

R_d 는 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 표시하고,

R_{0d} 는 산의 작용으로 분해될 수 있는 기인 $-\text{COOR}_0$ 를 구성하는 기를 표시하고,

R_{1d} 는 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 표시하고,

R_{2d} 는 알킬기나 아랄킬기를 표시하고,

R_{3d} 은 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기나 아랄킬기를 표시하고,

R_{4d} 및 R_{5d} 은 각각 개별적으로 알킬기를 표시하는데, 이것은 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.

R_{6d} 는 수소원자나 알킬기를 표시하고,

R_{7d} 는 수소원자, 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 표시하고,

R_{8d} 는 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 표시하고,

R_{9d} 는 수소원자, 알킬기, 고리형 알킬기, 아릴기나 아랄킬기를 표시하는데, R_{9d} 및 R_{7d} 는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

R_{10d} 는 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥시기 또는 알케닐옥시기를 표시하고,

R_{11d} 은 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥시기 또는 알케닐기를 표시하는데, R_{10d} 와 R_{11d} 가 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.

식(1)~(5)에서, 상기 알킬기에는 탄소수 1~8인 알킬기가 있고, 그 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 옥틸기가 있다.

상기 고리형 알킬기의 예에는 탄소수 4~10인 고리형 알킬기가 있고, 그 구체예로는, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 아다만틸기, 보로닐기, 이소보로닐기, 트리사이클로데카닐기, 디사이클로펜테닐기, 노르보르난 에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기 및 테트라사이클로도데카닐기가 있다.

상기 아릴기의 예에는 탄소수 6~14인 아릴기가 있고, 그 구체예로는 페닐기, 나프틸기 및 톨릴기가 있다.

상기 아랄킬기의 예에는 탄소수 7~20인 아랄킬기가 있고, 그 구체예로는, 벤질기, 페네틸기 및 나프틸에틸기가 있다.

상기 알콕시기의 예에는 탄소수 1~8인 알콕시기와 있고, 그 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기와 있다.

상기 알케닐기의 예로는 탄소수 2~6인 알케닐기가 있고, 그 구체예로는, 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 및 사이클로헥세닐기가 있다.

상기 아릴옥시기의 예에는 탄소수 6~14인 아릴옥시기와 있고, 그 구체예로는, 페녹시기 및 나프톡시기와 있다.

상기 알케닐옥시기의 예에는 탄소수 2~8인 알케닐옥시기와 있고, 그 구체예로는, 비닐옥시기 및 알릴옥시기와 있다.

이러한 치환체는 각각 치환체를 더 포함할 수도 있으며, 그 치환체의 예로는 Cl, Br 및 F와 같은 할로젠원자, -CN기, -OH기, 탄소수 1~4인 알킬기, 탄소수 3~8인 사이클로알킬기, 탄소수 1~4인 알콕시기, 아세틸아미노기와 같은 아실아미노기, 벤질기 및 페네틸기와 같은 아랄킬기, 페녹시에틸기와 같은 아릴옥시알킬기, 탄소수 2~5인 알콕시카르보닐기, 및 탄소수 2~5인 아실옥시기와 있다. 그러나, 치환체의 범주가 여기에 한정되는 것은 아니다.

R_{4d} 와 R_{5d} 가 서로 결합하여 형성되는 고리의 예로는 1,3-디옥솔란 고리 및 디옥산 고리가 있다.

R_{7d} 와 R_{9d} 가 결합하여 형성된 고리의 예에는 사이클로펜틸 고리 및 사이클로헥실 고리가 있다.

R_{10d} 와 R_{11d} 가 서로 결합하여 형성되는 고리의 예에는 3-옥소사이클로헥세닐 고리 및 3-옥소인테닐 고리가 있는데, 이러한 고리는 각각 고리내에 산소원자를 포함할 수도 있다.

상기 산-분해성기의 예에는 R_{0d} 가 t-부틸기 및 t-아밀기 등의 3차 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 및 1-사이클로헥실옥시에틸기와 같은 1-알콕시에틸기이고, 1-메톡시에틸기 및 1-에톡시에틸기와 같은 알콕시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로퓨라닐기, 트리알킬실릴기 또는 3-옥소사이클로헥실기인 것이 있다.

R_d , R_{0d} , 및 R_{1d} ~ R_{11d} 의 바람직한 상세예를 이하에 설명한다.

R_d : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 트리플루오로메틸기, 노나플루오로부틸기, 헵타데카플루오로옥틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 페닐기, 펜타플루오로페닐기, 메톡시페닐기, 톨루일기, 메시틸기, 플루오로페닐기, 나프틸기, 사이클로헥실기 및 캄포기이고,

R_{0d} : t-부틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 1-에톡시에틸기 및 테트라하이드로피라닐기이고,

R_{1d} : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 페녹시기 및 나프톡시기이고,

R_{2d} : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 벤질기이고,

R_{3d} : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기 및 나프틸메틸기이고,

R_{4d}, R_{5d} : 메틸기, 에틸기 및 프로필기이고, 이것들이 서로 결합될 경우에는 에틸렌기, 프로필렌기이고,

R_{6d} : 할로젠원자, 메틸기 및 에틸기이고,

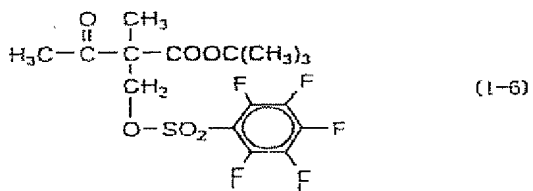
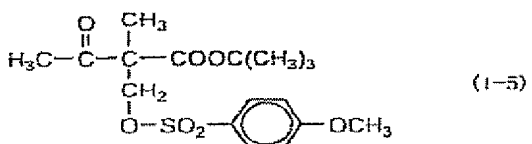
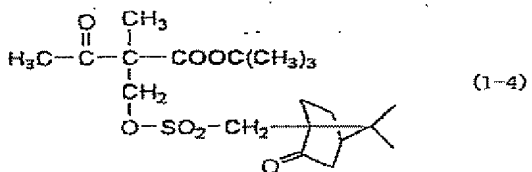
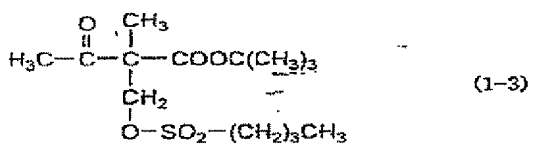
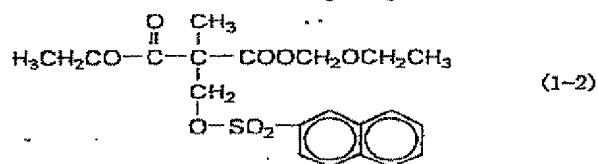
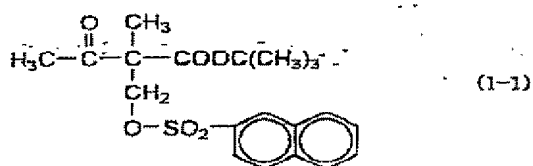
R_{7d}, R_{9d} : 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기 및 페네틸기이고, 이것들이 서로 결합될 경우에는 사이클로펜틸 고리 및 사이클로헥실 고리이다.

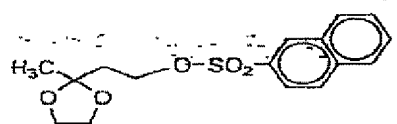
R_{8d} : 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, 네오펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기 및 벤질기이고,

R_{10d} : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페녹시기, 나프톡시기, 비닐옥시기 및 메틸비닐옥시기이고, 이것이 R_{11d} 와 결합할 경우에는 3-옥소사이클로헥세닐 고리 및 3-옥소인테닐 고리인데, 상기고리들은 산소원자를 함유할 수도 있고,

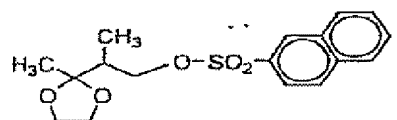
R_{11d} : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페녹시기, 나프톡시기, 비닐기 및 알릴기이고, R_{10d} 와 결합할 경우에는, 3-옥소사이클로헥세닐 고리 및 3-옥소인테닐 고리이고, 이 고리는 산소원자를 함유할 수도 있다.

식(1)~(5)로 표시되는 화합물의 상세한 예가 이하에 도시되지만, 본 발명이 이러한 화합물에만 한정되는 것은 아니다.

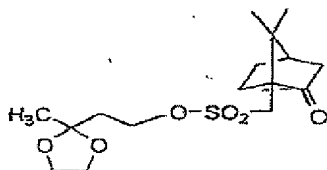




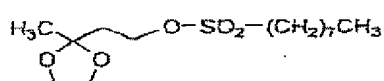
(2-1)



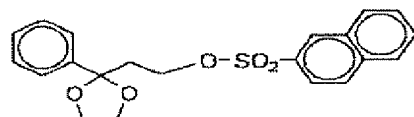
(2-2)



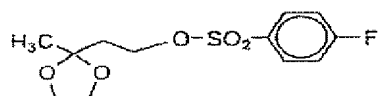
(2-3)



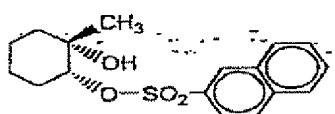
(2-4)



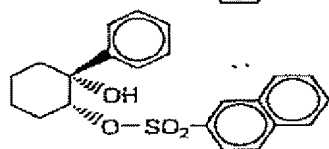
(2-5)



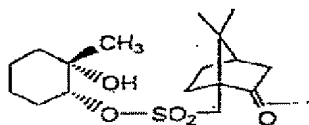
(2-6)



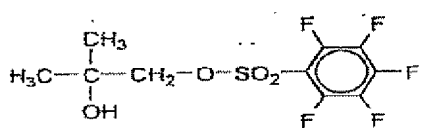
(3-1)



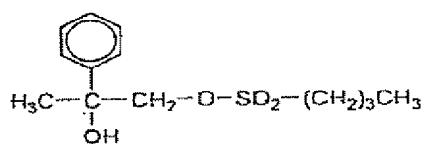
(3-2)



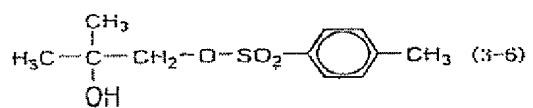
(3-3)



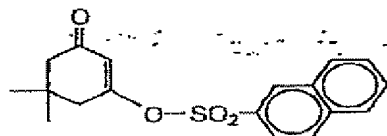
(3-4)



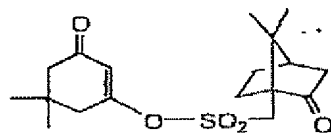
(3-5)



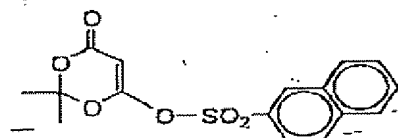
(3-6)



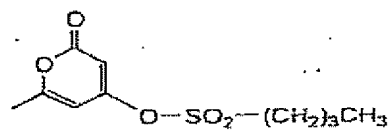
(4-1)



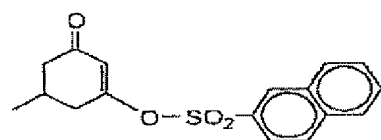
(4-2)



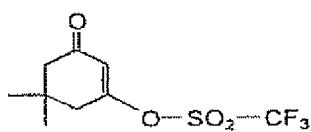
(4-3)



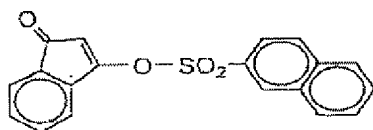
(4-4)



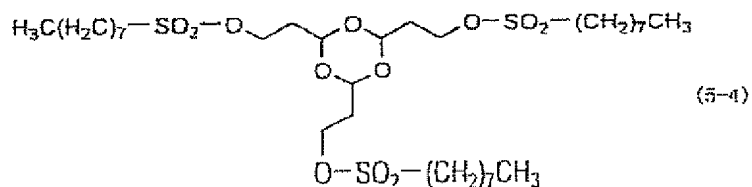
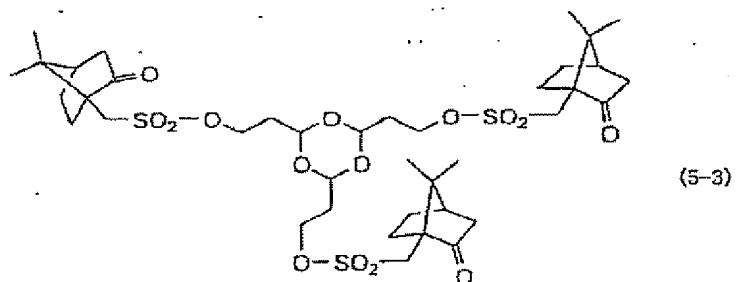
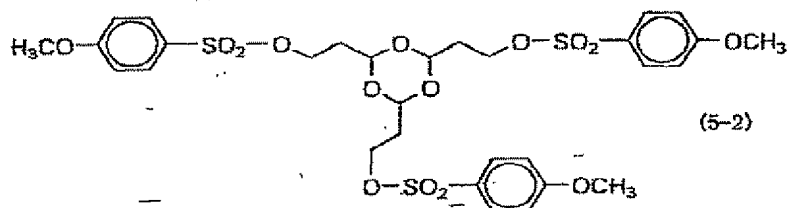
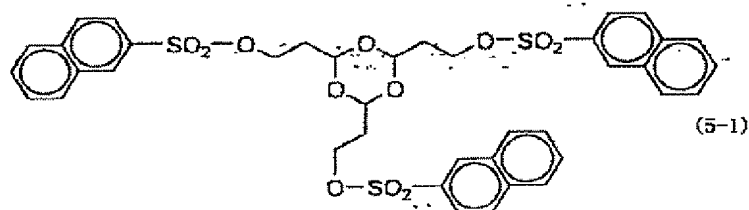
(4-5)



(4-6)



(4-7)



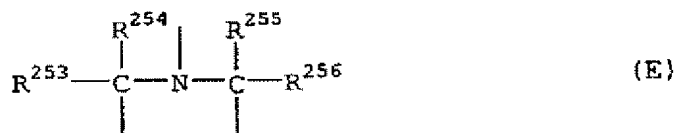
본 발명에서, 설폰산 발생 화합물로는 식(4)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

본 발명에서, 조성물에 첨가되는 설폰산 발생화합물의 양은, 조성물의 전체 고형물 함량을 기준으로 해서 0.01~10중량%가 바람직하고, 0.05~5중량%가 더 바람직하다.

본 발명에 사용될 수 있는 유기 염기성 화합물은 페놀보다도 염기성이 더 강한 화합물이다. 특히, 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다. 질소함유 염기성 화합물의 예로 하기 구조를 보유하는 것이 있다:



여기서, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²는 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6인 알킬기, 탄소수 1~6인 아미노알킬기, 탄소수 1~6인 히드록시알킬기, 치환되거나 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기를 표시하는데, R²⁵¹ 및 R²⁵²는 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.



(여기서, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 탄소수 1~6인 알킬기를 표시한다.)

상기 화합물은, 한 분자내에서 화학적 환경이 다른 두개 이상의 질소원자를 갖는 질소함유 염기성 화합물이 바람직하고, 질소원자를 함유하는 고리구조 및 치환되거나 비치환된 아미노기를 둘 다 보유하는 화합물 또는 알킬 아미노기를 보유하는 화합물이 더욱 바람직하다. 그에 관한 상세한 예에는 치환되거나 비치환된 구아니딘, 치환되거나 비치환된 아미노피리딘, 치환되거나 비치환된 아미노알킬피리딘, 치환되거나 비치환된 아미노피롤리딘, 치환되거나 비치환된 인다졸, 치환되거나 비치환된 피라졸, 치환되거나 비치환된 피라진, 치환되거나 비치환된 피리미딘, 치환되거나 비치환된 퓨린, 치환되거나 비치환된 이미다졸린, 치환되거나 비치환된 피라졸린, 치환되거나 비치환된 피페라진, 치환되거나 비치환된 아미노몰포린 및 치환되거나 비치환된 아미노알킬몰포린이 있다. 상기 치환체의 바람직한 예에는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록시기 및 시아노기가 있다.

상기 화합물의 바람직한 예에는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)-피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린, 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]엔테-7-엔, 2,4,5-트리페닐이미다졸, N-메

틸몰포린, N-에틸몰포린, N-히드록시에틸몰포린, N-벤질몰포린, 사이클로헥실몰포리노에틸티오우레아(CHMETU)와 같은 3차 몰포린 유도체 및 JP-A-11-52575에 기재된 힌더드 아민(예를 들어, [0005]에 기재된 것)이 있지만, 본 발명이 이러한 예시에만 결코 한정되는 것은 아니다.

보다 바람직한 화합물의 상세한 예에는 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]-7-엔데센, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리다진, 피리미딘, CHMETU와 같은 3차 몰포린 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트와 같은 힌더드 아민이 있다. 상기 화합물을 사용함으로써, 우수한 라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도를 얻을 수 있다.

이러한 화합물 중에서, 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]-7-엔데센, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, CHMETU 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트가 바람직하다.

이러한 질소-함유 염기성 화합물은 단독으로나, 그들 중 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다. 사용되는 상기 질소-함유 염기성 화합물의 양은, 본 레지스트 조성물의 전체 고형물 함유량을 기준으로해서, 0.001~10중량%가 일반적이고, 0.01~5중량%가 바람직하다. 사용되는 양이 0.001중량% 미만일 경우에, 질소-함유 염기성 화합물의 첨가로 얻어지는 효과가 얻어질 수 없고, 반대로 그 양이 10중량%를 초과할 경우에는 감도가 감소되기 쉽거나, 비노광영역에서의 현상도가 쉽게 감퇴된다.

본 발명의 상기 포지티브 포토레지스트 조성물은, 필요에 따라서 부가적으로 산-분해성 용해-저해 화합물, 염료, 가소제, 증감제, 현상액에서 용해도를 가속화시킬 수 있는 화합물 등을 함유할 수도 있다.

상기한 성분을 용매내에 용해시킨 다음, 본 발명의 감광성 조성물을 기판에 도포시킨다. 사용되는 상기 용매로는 에틸렌 디클로라이드, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, 2-헥탄, γ -부티로락톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 2-메톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설폭사이드, N-메틸피롤리돈 또는 테트라하이드로퓨란이 바람직하다. 이러한 용매는 단독이나 조합으로 사용될 수도 있다.

이러한 용매중에서, 2-헥탄, γ -부티로락톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로퓨란이 바람직하다.

본 발명의 제6양태에 사용되는 용매(S1)를 하기 설명한다.

본 발명에 사용되는 용매(S1)는 에틸 락테이트(a) 및 에틸 3-메톡시프로피오네이트(b)를 함유한다. 주용매로써 상기 에틸 락테이트(a)가 용매에 60~90중량%의 양으로 사용되고, 바람직하게는 그 양이 60~85중량%이고, 더욱 바람직하게는 65~80중량%이다.

상기 에틸 3-메톡시프로피오네이트(b)는 에틸 락테이트(a)와 조합되어 사용되는 용매로써, 용매에 10~40중량%의 양으로 사용되고, 바람직하게는 그 양이 10~30중량%이고, 더욱 바람직하게는 10~25중량%이다.

상기 에틸 락테이트(a)와 에틸 3-메톡시프로피오네이트(b)의 총량은, 용매(S1)에서, 70중량% 이상 정도로 하는 것이 바람직하다. 그 양이 70중량% 미만이면, 본 발명의 목적이 충분히 달성되지 않을 수 있다.

본 발명에서, 180℃이상의 비점(b.p), 바람직하게는 185℃이상의 비점을 갖고, 용해도 파라미터(SP)가 12 이상, 바람직하게는 12.4 이상인 용매(c)를, 1~20중량%의 양으로, 바람직하게는 3~15중량%로 (a)와 (b) 이외의 용매로 용매(S1)에 함유시키는 것이 바람직하다.

조성물에 용매(c)를 사용함으로써, 현상결점이 현저하게 개선될 수 있다. 하지만, 상기 용매(c)가 20중량% 이상으로 첨가되면, 기관 부착력이 바람직하지 않게 감퇴된다.

용매(c)의 상세한 예로는 γ -부티로락톤(비점: 190℃, SP:12.6), 프로필렌 카보네이트(비점: 242℃, SP: 13.3), 에틸렌 카보네이트(비점: 239℃, SP: 14.7), N,N-디메틸이미다졸리논(비점: 200℃, SP:12.4) 및 디메틸설폭사이드(비점:189℃, SP:13.0)가 있다. 이 중에서, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트가 본 발명의 효과를 제공해 준다는 점에서 바람직하다.

이러한 용매(c)는 단독이나, 이들 중 2종 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서, 상기한 용매(S1) 이외에도 다른 용매를 바람직하게는 5중량% 이하의 양으로 더 함유할 수도 있다.

사용될 수 있는 상기 다른 용매로는 사이클로헥산, 2-헵타논, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 β -메톡시이소부티레이트, 에틸 부티레이트, 프로필 부티레이트, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 디아세톤 알콜 및 N-메틸피롤리돈이 있다.

본 발명의 감광성 조성물은 상기한 성분을 용해시킬 수 있는 용매에 용해시킨 후에 기관에 도포한다.

본 발명의 제6양태에서 사용되는 용매(S2)를 하기 설명한다.

본 발명에 사용되는 제1용매(a)는 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트 및 2-헵타논으로부터 선택되는 적어도 1종의 용매이다. 이 중에서도, 에틸 락테이트와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트가 바람직하다.

용매(S2)에 사용되는 제1용매(a)는 60~90중량%의 양으로 사용되고, 바람직하게는 60~85중량%이고, 보다 바람직하게는 65~80중량%이다.

본 발명에 사용되는 제2용매(b)는 20℃에서 1cps이하의 점도, 바람직하게는 그 점도가 0.9cps 이하인 용매인데, 이러한 점도조건을 만족하는 한 어떠한 것도 용매로 사용될 수 있다. 이러한 유기성 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다. 이 중에서도, 부틸 아세테이트가 바람직하다. 이러한 용매들은 단독으로나, 그들 중 2종 이상을 조합시켜 사용할 수가 있다.

본 발명에 사용되는 제2용매(b)의 양은 10~40중량%, 바람직하게는 10~30중량%, 더욱 바람직하게는 10~25중량%의 양으로 용매(S2)에 사용된다.

본 발명에서, 제1용매(a)와 제2용매(b)의 총합은 용매(S2) 중에서 70중량% 이상이 바람직하다. 그 합이 70중량% 미만이면, 본 발명의 목적이 충분히 달성되지 않을 수도 있다.

본 발명에서, 제3용매로써, 비점이 180℃이상, 바람직하게는 185℃ 이상이고, 용해도 파라미터(SP)가 12이상, 바람직하게는 12.4이상인 용매를 1~20중량%의 양으로, 바람직하게는 3~10중량%의 양으로 용매(S2)내에 함유시키는 것이 바람직하다.

제3용매(c)를 혼합함으로써, 현상결점이 현저하게 개선될 수 있다. 하지만, 제3용매(c)가 20중량%를 초과하여 혼합되면, 기관 부착력이 바람직하지 않게 감퇴된다. 상기 제3용매(c)의 구체예로는 γ -부티로락톤(비점: 190℃, SP: 12.6), 프로필렌 카보네이트(비점: 242℃, SP: 13.3), 에틸렌 카보네이트(비점: 239℃, SP:14.7), N,N-디메틸이미다졸리논(비점: 200℃, SP: 12.4), 및 디메틸설폭사이드(비점: 189℃, SP: 13.0)이 있다. 이 중에서도, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트가 본 발명의 효과를 제공한다는 견지에서 바람직하다.

상기한 용매(S2)에 부가적으로, 다른 용매를 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서, 바람직하게는 5중량% 이하의 양으로 더 함유될 수도 있다.

사용될 수 있는 다른 용매로는 사이클로헥산, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 메틸 β -메톡시이소부티레이트, 에틸 부티레이트, 프로필 부티레이트, 디아세톤 알콜 및 N-메틸피롤리돈이 있다.

이와 같이 제조된 본 발명의 포토티브 레지스트 조성물을 기판에 도포하여 얇은 막을 형성하도록 한다. 이 도포된 필름의 두께가 0.2~1.2 μ m인 것이 바람직하다. 본 발명에서, 필요하다면 시판되는 무기성 또는 유기성 반사 방지 필름을 사용할 수도 있다.

사용가능한 상기 반사방지 필름에는 티타늄, 티타늄 디옥사이드, 티타늄 니트라이드, 크롬 옥사이드, 탄소 및 α -실리콘과 같은 무기성 필름 형태와, 흡광제 및 중합체 물질로 구성되는 유기성 필름 형태가 있다. 전자는 필름 형성시에 진공 증발장치, CVD 장치 및 스퍼터링 장치와 같은 기구가 필요하다. 상기 유기성 반사방지 필름에는 디페닐아민 유도체 및 포름알데히드-변성 멜라민 수지와의 축합생성물, JP-B-7-69611에 기재된 흡광제 및 알칼리 가용성 수지, 미국특허 5,294,680에 기재된 말레인산 무수물 공중합체와 다이아민형 흡광제와의 반응물로 이루어진 필름, JP-A-6-118631에 기재된 수지 바인더 및 메틸을 멜라민계 열가교제를 함유하는 필름, JP-A-6-118656에 기재된 동일한 분자내에서 카르복실산기, 에폭시기 및 흡광기를 보유하는 아크릴 수지형 반사방지 필름, JP-A-8-87115에 기재된 메틸올멜라민 및 벤조페논계 흡광제로 이루어진 필름 및 여기에 첨가되는 JP-A-8-179509에 기재된 저분자성 흡광제를 보유하는 폴리비닐 알콜 수지가 있다.

또한, Brewer Science사의 DUV30 시리즈 및 DUV-40 시리즈 제품 및 Shipley사의 AC-2와 AC-3제품과 같은 유기성 반사방지 필름이 있다.

이러한 레지스트 용액을 정밀 집적회로 장치의 생산시에 사용되는 기판(예를 들면, 필요에 따라서, 상기한 반사방지 필름을 기판상에 있도록 한 다음 규소/이산화 규소를 도포함)상에 스피너나 코터와 같은 적당한 도포방법으로 도포하고, 소정의 마스크를 통하여 노광시킨 다음, 베이킹으로 현상시켜서 양질의 레지스트 패턴을 얻을 수가 있다. 여기에 사용된 노광으로는 파장이 150~250nm인 광이 바람직하다. 보다 상세하게는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), X선, 전자빔 등이 사용될 수도 있다.

사용가능한 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아 수용액과 같은 무기성 알칼리, 에틸아민 및 n-프로필아민과 같은 1차아민, 디에틸아민 및 디-n-부틸아민과 같은 2차아민, 트리에틸아민 및 메틸디에틸아민과 같은 3차아민, 디메틸에탄올아민 및 트리에탄올아민과 같은 알콜아민, 수산화 테트라메틸암모늄 및 수산화 테트라에틸암모늄과 같은 4차 암모늄염 및 피롤 및 피페리딘과 같은 고리형 아민이 있다.

또한, 상기 알칼라인 수용액은 알콜이나 계면 활성제를 각각 적당량으로 함유할 수도 있다.

실시예

본 발명을 실시예를 참고로 하여 이하에 매우 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예에만 결코 한정되는 것은 아니다.

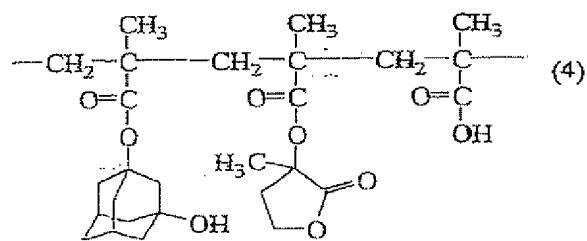
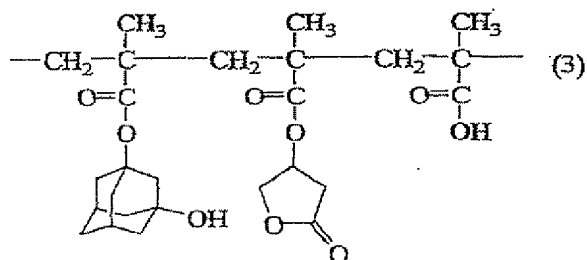
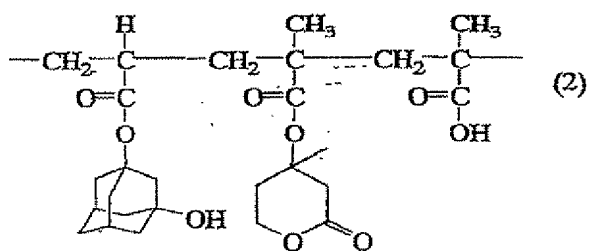
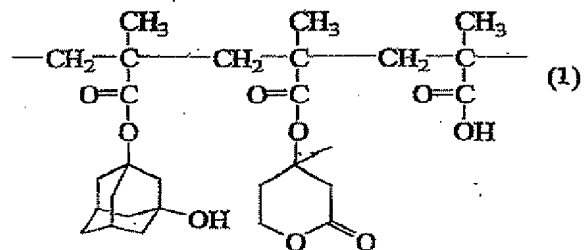
[수지의 합성]

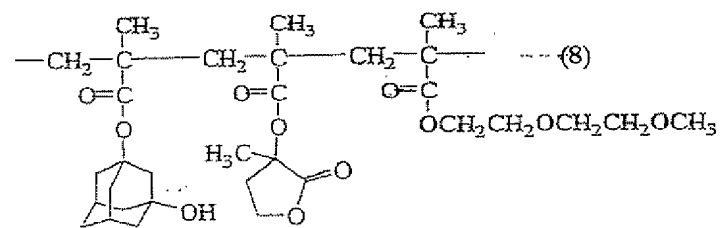
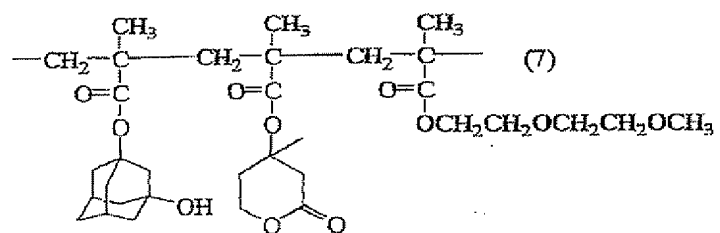
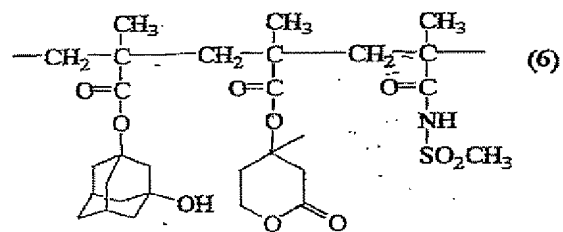
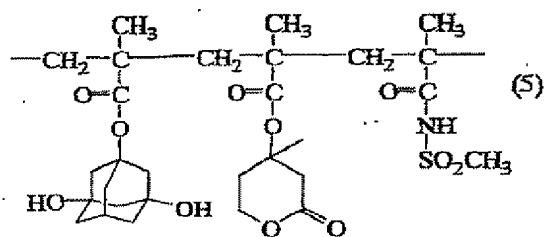
합성 실시예(1): 수지1의 합성

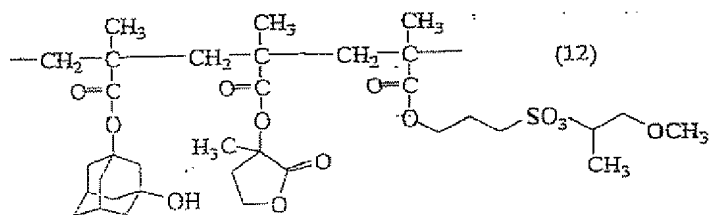
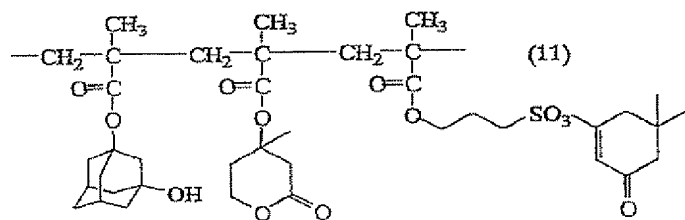
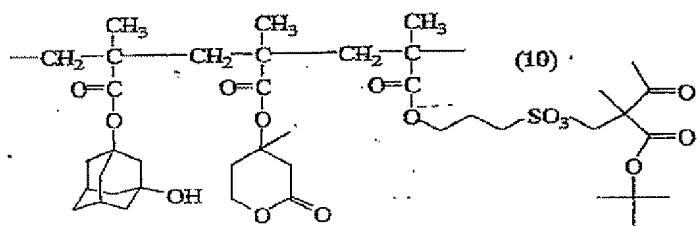
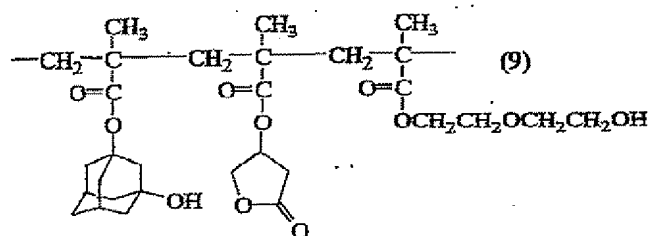
3-히드록시아다만틸 메타크릴레이트, 메발로닉 락톤 메타크릴레이트 및 메타크릴산을 35/50/15의 비율로 채우고, N,N-디메틸아세트아미드/테트라하이드로퓨란(5/5)에 용해시켜서 고형물의 농도가 20%인 용액을 100ml 제조하였다. 이 용액에, 와코 순화학회사 제품인 V-65를 3물% 첨가하고, 얻어진 용액을 60℃에서 가열시킨 10ml의 N,N-디메틸아세트아미드에 질소분위기하에서 3시간 동안 적하하여 첨가하였다. 적하 첨가 반응이 종결된 후에, 반응액을 3시간 동안 가열하고, 1물%의 V-65를 첨가하고, 3시간 동안 교반하였다. 반응을 종결시킨 후에, 반응액을 실온까지 냉각시켜서 3%의 중류수로 결정화하여 백색 분말을 회수하였다.

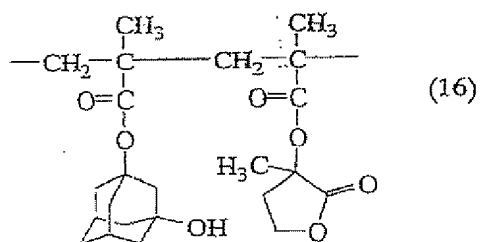
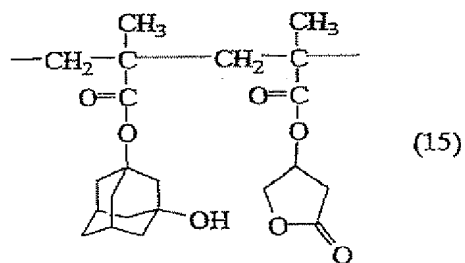
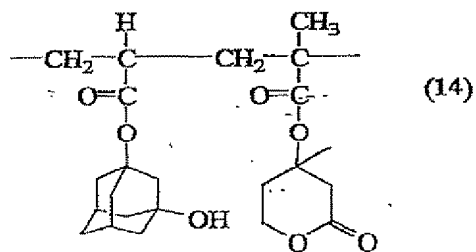
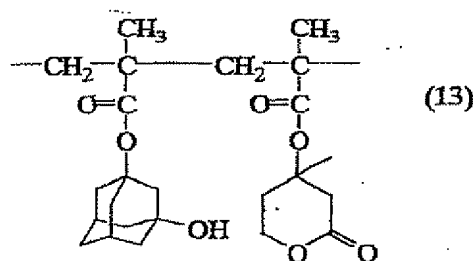
¹³C NMR로 측정한 중합체 조성비는 35/49/16이었다. GPC로 측정한 중량-평균 분자량은 표준 폴리스티렌을 기준으로 해서 7,800이었다.

하기 표에 표시된 각각의 조성비 및 분자량을 갖는 수지2~16을 합성 실시예와 동일한 조작으로 합성하였다. 표에서, 반복 단위 1, 2, 및 3은 구조식의 좌측으로부터의 순서를 나타낸다.









[표 1]

수지	반복단위1 (몰%)	반복단위2 (몰%)	반복단위3 (몰%)	분자량
2	32	42	16	6700
3	40	49	11	7300
4	31	57	12	7200
5	39	51	10	7600
6	40	52	8	7800
7	39	58	3	6900
8	39	59	2	7800
9	37	60	3	7700
10	42	54	4	6900
11	41	55	4	6600
12	41	56	3	7100
13	42	58		8200

14	40	60	7900
15	41	59	8400
16	43	57	8500

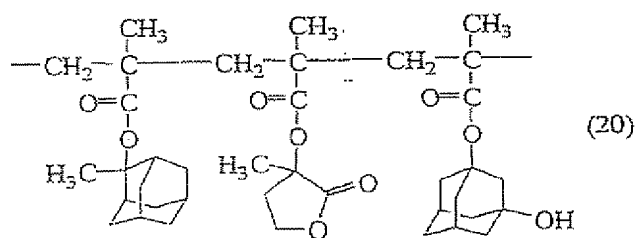
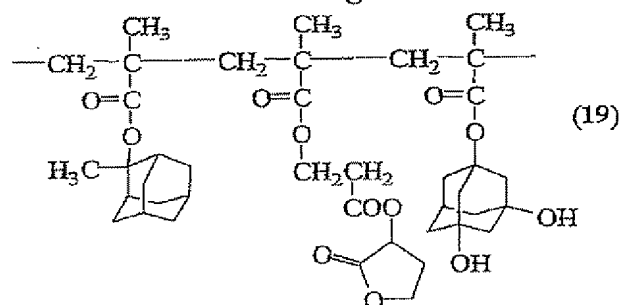
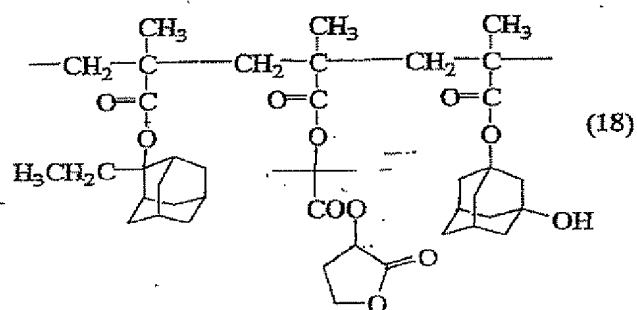
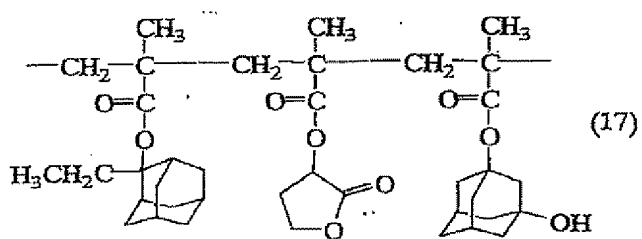
[수지의 합성]

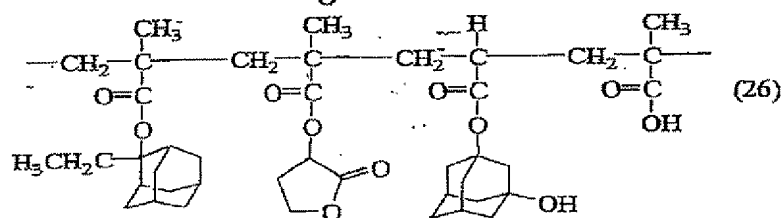
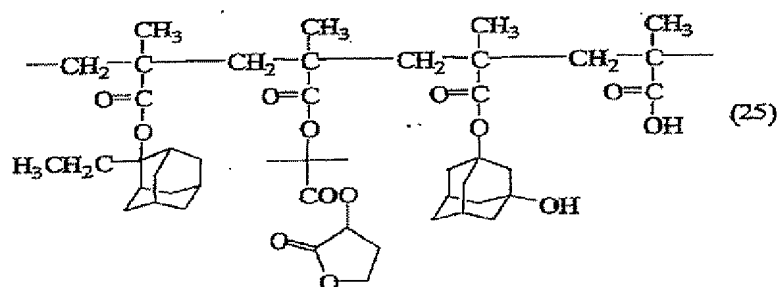
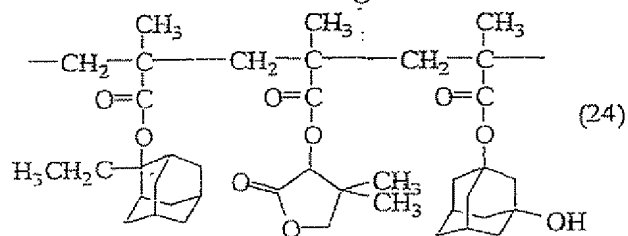
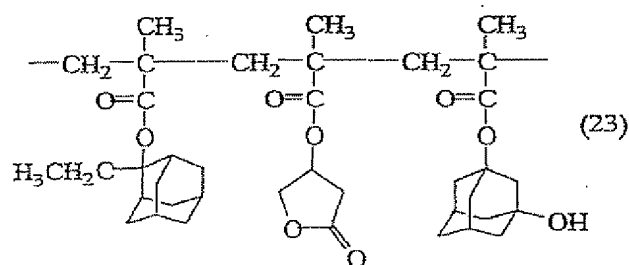
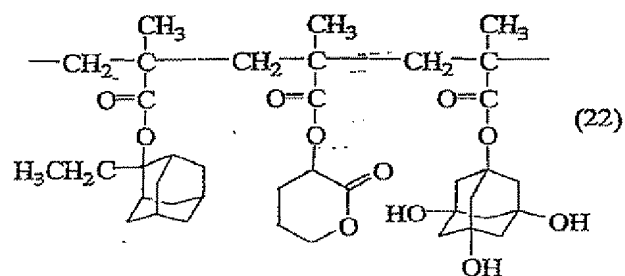
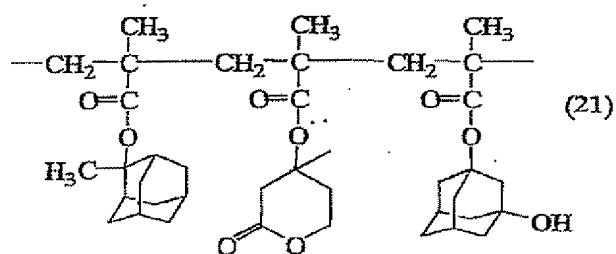
합성 실시예(2):수지 17의 합성

2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 부티로락톤 메타크릴레이트 및 3-히드록시아다만틸 메타크릴 레이트를 42/48/10의 비율로 채우고, N,N-디메틸아세트아미드/테트라하이드로퓨란(5/5)에 용해시켜서 고형물의 농도가 20%인 용액을 100 ml 제조하였다. 이 용액에, 와코 순화학회사 제품인 2몰%의 V-65를 첨가하고, 얻어진 용액을 60℃에서 가열시킨 10ml의 N,N-디메틸아세트아미드에 질소분위기하에서 2시간 동안 적하하여 첨가하였다. 적하 첨가 반응이 종결된 후에, 반응액을 3시간 동안 재가열하고, 1몰%의 V-65를 첨가하고, 3시간 동안 교반하였다. 반응을 종결시킨 후에, 반응액을 실온까지 냉각시켜서 3ℓ의 증류수로 결정화하여 침전된 백색 분말을 회수하였다.

¹³C NMR로 측정한 중합체 조성비는 36/54/10이었다. GPC로 측정한 중량-평균 분자량은 표준 폴리스티렌을 기준으로 해서 9,600이었다.

하기 표에 표시된 각각의 조성비 및 분자량을 갖는 수지18~26을 상기 합성 실시예와 동일한 조작으로 합성하였다. 표에서, 반복단위 1,2 및 3은 구조식의 좌측으로부터의 순서를 나타낸다.





[표 2]

수지	반복단위1 (몰%)	반복단위2 (몰%)	반복단위3 (몰%)	반복단위4 (몰%)	분자량
18	39	53	8		9900
19	36	53	11		9100
20	35	57	8		9200
21	43	51	6		8700
22	40	52	8		8400
23	32	53	15		8900
24	36	59	5		9300
25	35	45	10	10	8300
26	32	48	9	11	8700

실시예 1a~26a 및 비교예 1a와 2a

상기 합성 실시예에서 합성된 표3에 표시된 수지 1.4g, 광산발생제 0.18g, 계면활성제(조성물의 전체고형물을 기준으로 해서 1중량%의 양으로 첨가함) 및 10mg의 유기 염기성 화합물을 표3에 표시한대로 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 14중량%가 되도록 하였다. 상기 얻어진 용액을 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1a~26a 및 비교예 1a와 2a의 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

표3에서, PAG-1는 트리페닐실포늄 트리플레이트를 가리키고, PAG-2는 상기 합성된 (PAG3-28)를 나타낸다. 표3의 비교예에서 사용된 수지 R1은 JP-A-11-109632의 실시예에서 사용된 수지였다.

사용된 계면활성제는 다음과 같다:

W-1: Megafac F176(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품)(불소함유 계면활성제)

W-2: Megafac R08(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품)(불소 및 규소함유 계면활성제)

W-3: 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에즈 화학회사 제품)

W-4: 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐 에테르

아민류:

1: 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨(DBN),

2: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트,

3: 트리-n-부틸아민

(평가 시험)

얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 각각 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 도포하고, 140℃에서 90초 동안 건조하여 두께가 약 0.5 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광하고, 90초 동안에 120℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

(현상 결점의 수)

각각의 레지스트 필름을 6인치 of 맨 Si 기판(bare Si substrate)에 두께가 $0.5\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 진공흡입형 핫 플레이트상에서 140°C 의 온도로 60초 동안 건조하였다. 그 후에, 각 필름을 $0.35\mu\text{m}$ 의 콘택트 홀 패턴(홀 듀티비 = 1:3)의 시험 마스크를 통하여 니콘 스테퍼 NSR-1505EX로 노광한 다음, 90초 동안 120°C 에서 열처리를 행하였다. 이어서, 각 필름을 2.38%의 TMAH(수산화 테트라메틸암모늄 수용액)로 60초 동안 패들-현상하고, 순수한 물로 30초 동안 세정하고 나서, 스핀-건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플의 각각을 KLA Tencor 회사 제품인 KLA-2112장치를 사용하여 현상결점의 수를 측정하고, 얻어진 제1의 데이터 값을 현상결점의 수로 사용하였다.

(현상 잔기(스کم)의 발생)

$0.22\mu\text{m}$ 의 라인폭을 갖는 레지스트 패턴의 경우의 현상 잔기도를 평가용으로 사용하였다. 상기 잔기가 관찰되지 않을 경우를 "○"라고 하고, 대단히 많은 양으로 잔기가 관찰되는 경우를 "×"라고 평가하였다.

(라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도)

$0.22\mu\text{m}$ 의 라인폭을 갖는 라인 및 공간 패턴(밀집패턴)과 고립라인 패턴(성긴 패턴)에서, 초점깊이의 오버랩 범위를 허용오차 $0.22\mu\text{m} \pm 10\%$ 로 측정하였다. 범위가 커지면 커질수록 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 향상된다는 것을 발견하였다.

상기 평가 결과를 표3에 표시하였다.

[표 3]

	광산 발생제	산-분해성 수지	개면활성제	유기 염기성화합 물	현상결점 수	스کم	라인피치에 의존하는 탈초점관용도
실시예 1a	1	(1)	W-3	1	30	○	1.0
2a	1	(2)	W-1	2	30	○	1.0
3a	2	(3)	W-2	1	30	○	1.0
4a	1	(4)	W-2	2	25	○	1.0
5a	1	(5)	W-3	1	80	○	0.7
6a	2	(6)	W-1	1	30	○	1.0
7a	2	(7)	W-1	3	30	○	0.7
8a	1	(8)	W-1	1	25	○	1.0
9a	1	(9)	W-2	2	25	○	1.0
10a	1	(10)	W-3	1	15	○	1.1
11a	1	(11)	W-1	2	15	○	1.1
12a	1	(12)	W-2	1	10	○	1.1
13a	1	(13)	W-3	3	70	○	0.7
14a	2	(14)	W-1	1	30	○	0.7
15a	1	(15)	W-2	1	35	○	0.6
16a	1	(16)	W-3	2	35	○	0.6
17a	1	(17)	W-2	1	30	○	1.0
18a	1	(18)	W-3	2	25	○	1.0
19a	1	(19)	W-1	1	25	○	1.0
20a	1	(20)	W-2	1	30	○	1.0
21a	1	(21)	W-3	2	25	○	1.1
22a	1	(22)	W-1	1	25	○	1.1
23a	1	(23)	W-2	3	30	○	1.0
24a	1	(24)	W-3	2	25	○	1.1
25a	1	(25)	W-1	1	20	○	1.1
26a	1	(26)	W-2	3	40	○	0.7
비교예 1a	1	R1	없음	3	15000	×	0.2
2a	1	(1)	W-4	1	300	○	0.3

표3의 결과로부터 확실히 알 수 있듯이, 비교예의 샘플에는 현상결점 수 및 스کم의 발생에 있어서 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은 감도, 해상력, 기판 부착력 및 건조예칭 내성이 우수하였고, 또한 현상결점 및 스کم의 발생의 방지에 있어서도 만족스러운 수준이었다. 말하자면, 이들은 ArF 엑시머 레이저 노광으로 원자외선을 사용하는 리소그래피에 적합하다는 것이다. 또한, 본 발명의 레지스트 조성물이 특정한 유기 염기성 화합물을 함유하는 경우에는, 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도 또한 달성될 수 있다.

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 특히 170~220nm의 원자외선 파장영역에서의 광에 대해 바람직하게 적용되고, 감도, 해상력, 건조예칭 내성 및 기판부착력이 우수한 성능을 나타내고, 현상결점 및 스کم의 발생이 방지되며, 양질의 레지스트 패턴 프로파일을 제공할 수 있으며, 또한 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 우수하다.

실시예 1b~10b 및 비교예 1b

상기 합성 실시예에서 합성된 표4에 표시된 수지 1.4g 및 광산발생제로 트리페닐설폰 트리플레이트 0.2g을 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 14중량%가 되도록 하였다. 상기 얻어진 용액을 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1b~10b의 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

비교예 1b의 포지티브 포토레지스트 조성물을 JP-A-11-109632의 실시예 1에서 사용된 수지 R1을 사용하는 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 제조하였다.

(평가 시험)

이렇게 얻어진 포지티브 포토레지스트 용액을 각각 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 도포하고, 90초 동안에 130℃에서 건조하여 두께가 약 0.4 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm의 파장에서 NA=0.6이고, ISI사 제품인 ArF 스테퍼로 노광시킴)로 노광하고, 90초 동안에 120℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 중류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

이러한 샘플에 대해 하기와 같이 고립패턴의 감도 및 탈초점 관용도를 평가하였다. 그 평가 결과를 표4에 표시하였다.

(감도)

0.15 μ m 패턴을 해상하는데 필요한 최소 노광량을 감도로 사용하고, 실시예 1b의 감도를 1로 간주한 상대 노광량을 감도로 표시하였다.

(탈초점 관용도)

상기와 같이, 0.15 μ m의 고립라인이 형성되고, 노광시에 초점이 -1.0~ +1.0으로 변화하였다. 얻어진 고립라인을 SEM으로 관찰하여, 어떠한 손실없이 필름이 남아있는 범위를 조사하였다.

[표 4]

	수지	고립라인의 DOF	감도
실시예 1b	17	0.7	1.0
2b	18	0.8	0.9
3b	19	0.8	1.1
4b	20	0.7	1.1
5b	21	0.8	0.9
6b	22	0.8	1.0
7b	23	0.8	1.0
8b	24	0.8	1.1

9b	25	0.8	0.8
10b	26	0.8	0.8
비교예 1b	R1	0.1	2.0

* 고립라인의 DOF: 고립된 라인의 탈초점 관용도

표4의 결과로부터 확실하게, 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 만족스러운 수준이었다. 말하자면, ArF 엑시머 레이저 노광으로 원자의선을 사용한 리소그래피용으로 적합하다.

본 발명에 따라서, 고립라인의 탈초점 관용도가 우수하고, 우수한 레지스트 패턴 프로파일을 제공할 수 있는 원자의선, 특히 ArF 엑시머 레이저 선용 포지티브 레지스트 조성물을 바람직하게 얻을 수 있다.

실시예 1c~16c 및 비교예 1c

상기 합성 실시예에서 합성된 표5에 표시된 수지 1.4g, 및 광산발생제로 트리페닐설폰 트리플레이트(PAG-1) 0.2g를 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 14중량%가 되도록 하였다. 상기 얻어진 용액을 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1c~16c의 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

비교예 1c의 포지티브 레지스트 조성물을 JP-A-11-109632의 실시예1에서 사용된 수지인 수지 R1을 사용하는 것을 제외하고는 상기과 같은 방법으로 제조하였다.

(평가 시험)

이와 같이 얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 각각 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 도포하고, 90초 동안에 130℃에서 건조하여 두께가 약 0.4 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저 (193nm의 파장에서 NA=0.6이고, ISI사 제품인 ArF 스테퍼로 노광시킴)로 노광하고, 90초 동안에 120℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

이러한 샘플을 하기와 같이 탈초점관용도 및 콘택트 홀의 해상력을 평가하였다. 그 평가 결과를 표5에 표시하였다.

(고립 라인의 탈초점 관용도)

상기와 같은 방법으로 측정을 행하였다.

(콘택트 홀의 해상력)

홀의 크기가 0.25 μ m인 레지스트 패턴을 재생하는데 필요한 노광량으로 해상할 수 있는 콘택트 홀 크기(홀/듀티비(duty ratio)=1/2)를 콘택트홀의 해상력으로 정의하였다.

[표 5]

	수지	고립라인의 DOF	콘택트홀의 해상력 (μ m)
실시예 1c	1	0.8	0.17
2c	2	0.7	0.17
3c	3	0.7	0.18
4c	4	0.7	0.18
5c	5	0.8	0.18
6c	6	0.8	0.18
7c	7	0.8	0.17

8c	8	0.7	0.17
9c	9	0.7	0.17
10c	10	0.8	0.16
11c	11	0.8	0.16
12c	12	0.8	0.16
13c	13	0.8	0.21
14c	14	0.7	0.21
15c	15	0.7	0.22
16c	16	0.7	0.22
비교예 1c	R1	0.1	0.25

*고립라인의 DOF: 고립라인의 탈초점 관용도

표5의 결과로부터 확실하듯이, 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 모두 만족스러운 수준이었다. 말하자면, ArF 엑시머 레이저 노광으로 원자의선을 사용하는 리소그래피용으로 적합하다.

본 발명에 따라서, 고립라인의 탈초점 관용도가 우수하고, 우수한 레지스트 패턴 프로파일을 제공할 수 있는 원자의선, 특히 ArF 엑시머 레이저 선용으로 적합한 포지티브 레지스트 조성물을 얻을 수 있다.

실시예 1d~26d 및 비교예 1d 및 2d

상기 합성 실시예에서 합성된 표6에 표시된 수지 1.2g, 0.18g의 광산발생제, 식(CI) 또는 (CII)로 표시되는 화합물 0.3g, 1 중량%(고형물의 중량을 기준으로 함)의 계면활성제(Megafac F176(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), 불소함유 계면활성제) 및 10mg의 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨을 표6에 나타낸 바와 같이 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 14중량%가 되도록 각각 용해하였다. 그 얻어진 용액을 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1c~26c의 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

표6에서, PAG-1는 트리페닐설폰 트리플레이트를 표시하고, PAG-2는 상기 합성한 (PAG3-28)을 나타낸다. 표6의 비교예에 사용된 수지 R1은 JP-A-9-265177의 실시예 1에서 사용된 중합체 화합물이었다.

(평가 시험)

이와 같이 얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 각각 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 도포하고, 90초 동안에 140℃에서 건조하여 두께가 약 0.4 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저 (193nm)로 노광하고, 90초 동안에 125℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

주사 전자현미경(SEM)을 사용하여 고립 패턴의 표면조도에 대한 표면조도를 측정하였다. 상기 라인패턴 가장자리를 측정 모니터 내의 다수의 위치에서 검출하고, 검출된 위치의 분산도(3 σ)를 가장자리 조도에 대한 지표로 사용하였다. 그 값이 작으면 작을수록 더 바람직하다.

그 평가결과를 표6에 표시하였다.

[표 6]

	광산발생제	산-분해성 수지	용해저지제	가장자리 조도 (nm)
실시예 1d	1	(1)	(CI-1)	6
2d	1	(2)	(CII-2)	7
3d	2	(3)	(CI-12)	6
4d	1	(4)	(CI-66)	6

5d	1	(5)	(C1-28)	6
6d	2	(6)	(C11-8)	7
7d	2	(7)	(C1-36)	6
8d	1	(8)	(C1-83)	6
9d	1	(9)	(C1-50)	5
10d	1	(10)	(C11-12)	7
11d	1	(11)	(C1-1)	6
12d	1	(12)	(C11-33)	7
13d	1	(13)	(C1-12)	8
14d	1	(14)	(C11-2)	9
15d	2	(15)	(C1-28)	8
16d	1	(16)	(C1-1)	9
17d	1	(17)	(C1-36)	6
18d	1	(18)	(C11-12)	7
19d	1	(19)	(C1-27)	6
20d	1	(20)	(C1-28)	6
21d	1	(21)	(C1-50)	6
22d	1	(22)	(C1-12)	5
23d	1	(23)	(C1-1)	6
24d	1	(24)	(C11-2)	7
25d	1	(25)	(C1-12)	6
26d	1	(26)	(C11-2)	7
비교예 1d	1	R1	(C1-1)	12
2d	1	(1)	없음	15

표6의 결과로부터 확실하듯이, 비교예의 샘플은 가장자리 조도에 있어서 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 레지스트 조성물은 만족스러운 수준이었다. 말하자면, ArF 엑시머 레이저 노광으로 원자외선을 사용하는 리소그래피용으로 적합하다.

본 발명의 원자외선용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 특히 170~220nm의 원자외선 파장영역의 광에 대해 바람직하게 적용되고, 높은 해상력을 갖고, 가장자리 조도가 개선된 패턴을 제공한다.

(설폰산-발생 화합물이 합성)

화합물(1-1):

32g의 t-부틸 아세토아세테이트 에스테르를 테트라하이드로퓨란에 용해하고, 얻어진 용액을 질소 기류하에서 0℃까지 냉각하였다. 여기에, 1.2당량의 수산화나트륨을 첨가하고, 요오드화 메틸 40g을 더 적하하여 첨가하였다. 적하 첨가반응이 종결된 후에, 반응액을 실온까지 가열시키고, 3시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 후에, 상기 반응액을 증류수에 붓고, 목적물을 에틸 에세테이트로 추출하여 농축하였다.

얻어진 17g의 화합물, 37% 포르말린 수용액 13g 및 디옥산 6mL를 혼합하고, 교반을 행한 다음, 여기에 7g의 탄산칼륨을 10~20℃의 반응온도로 제어하면서 천천히 첨가하였다. 탄산칼륨의 첨가반응이 종결된 후에, 반응온도를 그대로 유지하면서 반응액을 8시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후, 중탄산나트륨 용액을 상기 반응액에 적하하여 첨가하고, 목적물을 함유하고 있는 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다.

얻어진 혼합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 20g의 목적물(메틸올상)을 회수하였다.

최종적으로, 8g의 2-나프탈렌설폰일 클로라이드 및 6g의 상기 얻어진 메틸올상을 THF에 용해하고, 얻어진 용액을 질소 기류하에서 0℃까지 냉각하였다. 여기에, 5g의 피리딘을 적하하여 첨가하고, 적하 첨가가 종결된 후, 반응액을 실온까지 가열시킨 다음 10시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면, 반응액을 중화하고 에틸 아세테이트/물로 추출한 후에, 유기층을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 8g의 목적 화합물(1-1)을 회수하였다.

화합물(1-6):

나프탈렌설포닐 클로라이드 대신에 펜타플루오로벤젠설포닐 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 화합물(1-6)을 합성하였다.

화합물(2-3):

에틸렌 글리콜을 사용하여 통상의 방법으로 에틸 아세토아세테이트 에스테르를 고리형 케탈로 변형시키고, 수소화한 수산 화리톱으로 환원하여 아세토에탄올의 케탈형을 얻었다. 아세토에탄올의 케탈형 및 캄포설포닐 클로라이드를 THF에 용해하고, 얻어진 용액을 질소가류에서 0℃까지 냉각하였다. 여기에, 과량의 피리딘을 적하하여 첨가하고, 그런 다음 적하 첨가 반응이 종결된 후, 반응액을 실온까지 가열하고, 10시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면, 반응액을 중화하고, 에틸 아세테이트/물로 추출하고, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 유기층을 정제하여 목적 화합물(2-3)을 얻었다.

화합물(3-2):

페닐사이클로헥센을 산화 오스뮴의 존재하에서 산화하여 시스-디올을 합성하고, 얻어진 시스-디올과 2-나프탈렌설포닐 클로라이드를 THF에 용해하였다. 얻어진 용액을 질소 기류하에서 0℃까지 냉각시키고, 여기에 과량의 피리딘을 적하하여 첨가하였다. 적하반응이 종결된 후에, 반응액을 실온까지 가열하고, 10시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후에, 반응액을 중화하고, 에틸 아세테이트/물로 추출한 다음, 실리카 겔 크로마토그래피로 유기층을 정제하여 목적 화합물(3-2)을 얻었다.

화합물(4-1):

디메돈 및 1.2당량의 나프탈렌설포닐 클로라이드 피리딘을 아세토니트릴에 용해하고, 상기 얻어진 용액을 질소 기류에서 0℃까지 냉각하였다. 여기에, 2당량의 피리딘을 적하하여 첨가하고, 적하 첨가 반응이 종결된 후에 반응액을 실온까지 가열하고, 8시간 동안 교반하였다. 교반이 끝나면, 반응액을 중화하고 에틸 아세테이트/물로 추출한 다음, 유기층을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물(4-1)을 얻었다.

화합물(4-3):

디메돈 대신에 멜드럼산을 사용하는 것을 제외하고는 화합물(4-1)의 합성에서와 동일한 방법으로 화합물(4-3)을 합성하였다.

화합물(5-2):

Journal of Photopolymer Science and Technologies, Vol. 11, No. 3, pp. 505-506 (1998)에 기재되어 있는 방법으로 화합물(5-2)를 합성하였다.

실시예 1e~26e 및 비교예 1e~3e

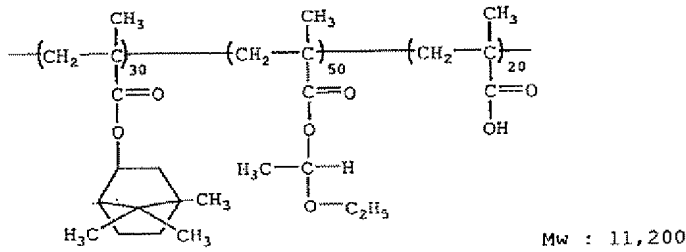
상기 합성 실시예에서 합성된 표7에 표시된 수지 1.2g, 광산 발생제 0.15g, 설펜산-발생 화합물 0.15g, 1중량%(전체 고형물 함량을 기준으로 함)의 계면활성제 및 10mg의 아민을 표7에 표시한 대로 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 14중량%가 되도록 하였다. 그 얻어진 용액을 0.1μm의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1e~26e의 포토라지스트 조성물 용액을 제조하였다.

표7에서, 광산발생제1은 트리페닐설포늄 트리플레이트를 나타낸다. 표2의 비교예 1e에 사용된 수지 R1은 하기 도시한 구조를 갖는다. 비교예 2e 및 3e에 사용된 수지 R2는 JP-A-11-109632의 실시예1에 사용된 수지였다.

사용된 계면 활성제는 표3에서 도시한 것과 같았다.

사용된 아민은 또한 표3에 도시한 것과 같았다.

수지 R-1



(평가 시험)

얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 각각 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 도포하고, 90초 동안에 140℃에서 건조하여 두께가 약 0.5μm인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광하고, 90초 동안에 125℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

(현상 결점의 수)

각각의 레지스트 필름을 6인치인 맨 Si 기판에 두께가 0.5μm가 되도록 도포하고, 진공흡입형 핫 플레이트상에서 120℃의 온도로 60초 동안 건조하였다. 그리고 나서, 각 필름을 니콘 스테퍼 NSR-1505EX로 0.35μm의 콘택트 홀 패턴(홀 듀티비 = 1:3)의 시험마스크를 통하여 노광한 다음, 90초 동안 120℃에서 열처리를 행하였다. 이어서, 각 필름을 2.38%의 TMAH(수산화 테트라메틸암모늄 수용액)으로 60초 동안 패들-현상하고, 30초 동안 순수한 물로 세척하고 나서, 스핀-건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플의 각각에 대해서 KLA Tencor 회사 제품인 KLA-2112장치를 사용하여 현상결점의 수를 측정하고, 얻어진 제1의 데이터 값을 현상결점의 수로 사용하였다.

(현상 잔기(스킵)의 발생)

0.22μm의 라인폭을 갖는 레지스트 패턴의 경우에 현상 잔기도를 평가용으로 사용하였다. 상기 잔기가 관찰되지 않을 경우를 "○"라고 하고, 대단히 많은 양으로 잔기가 관찰되는 경우를 "×"라고 평가하였다.

(라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도)

0.18μm의 라인폭을 갖는 라인 및 공간 패턴(밀집패턴)과 고립라인 패턴(성긴 패턴)에서, 초점 깊이의 오버랩 범위를 허용 오차 0.22μm ± 10%로 측정하였다. 범위가 커지면 커질수록 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 향상된다는 것을 발견하였다.

상기 평가결과는 표7에 표시되어 있다.

[표 7]

	광 산 발생제	산분해성 수지	설폰산발생 화합 물	계면 활성제	아민	현상결점 수	스킵	라인피치에 의존하는 탈초점관용도
실시예 1e	1	(1)	(1-1)	W-1	1	20	○	1.0
2e	1	(2)	(2-3)	W-2	2	30	○	0.9
3e	1	(3)	(3-2)	W-3	3	60	○	0.7
4e	1	(4)	(4-1)	W-1	1	20	○	1.0
5e	1	(5)	(1-6)	W-2	2	20	○	1.0
6e	1	(6)	(4-3)	W-3	1	70	○	1.0
7e	1	(7)	(5-2)	W-4	2	30	○	0.8
8e	1	(8)	(1-1)	W-1	1	20	○	1.0

9e	1	(9)	(3-2)	W-2	2	35	○	0.9
10e	1	(10)	(2-3)	W-3	1	35	○	0.9
11e	1	(11)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
12e	1	(12)	(4-1)	W-2	1	20	○	1.0
13e	1	(13)	(2-3)	W-3	3	70	○	0.7
14e	1	(14)	(3-2)	W-4	1	30	○	0.7
15e	1	(15)	(5-2)	W-1	2	40	○	0.9
16e	1	(16)	(1-6)	W-2	1	40	○	1.0
17e	1	(17)	(4-1)	W-3	2	20	○	1.0
18e	1	(18)	(4-3)	W-4	1	30	○	0.7
19e	1	(19)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
20e	1	(20)	(4-1)	W-2	3	45	○	0.7
21e	1	(21)	(2-3)	W-1	1	35	○	0.9
22e	1	(22)	(1-1)	W-2	2	25	○	1.0
23e	1	(23)	(3-2)	W-3	1	30	○	0.9
24e	1	(24)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
25e	1	(25)	(4-1)	W-2	1	20	○	1.0
26e	1	(26)	(4-3)	W-3	2	20	○	1.0
비교예 1e	1	(R1)	(3-2)	W-1	1	550	×	0.4
2e	1	(R2)	없음	없음	없음	1500	×	0.1
3e	1	(R2)	없음	W-1	1	1200	×	0.2

표7의 결과로부터 확실히 알 수 있듯이, 비교예의 샘플은 모든 면에서 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은 만족스러운 수준이었다. 말하자면, 이들은 ArF 액시머 레이저 노광으로 원자외선을 사용하는 리소그래피에 적합하다는 것이다.

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 특히 170~220nm의 원자외선 파장영역의 광에 대해 바람직하게 적용되고, 현상결점 및 스컬의 발생이 동시에 감소되고, 라인퍼치에 의존하는 탈초점 관용도가 개선된다.

합성 실시예 1a(광산발생제[Ia-3]의 합성):

60g의 t-아밀벤젠, 39.8g의 요오드화칼륨, 81g의 아세트산 무수물 및 170ml의 디클로로메탄을 혼합하고, 여기에 66.8g의 농축된 황산을 아이스 조(ice bath)에서 냉각시키면서 2시간에 걸쳐서 적하하여 첨가하였다. 상기 반응액을 2시간동안 그대로 교반을 행하고 나서, 하룻밤에 걸쳐서 실온에서 교반을 행한 다음, 반응을 종결하였다.

상기 반응이 종결된 후에, 아이스 조에서 냉각시키면서 50ml의 증류수를 반응액에 적하하여 첨가한 다음, 추출하였다. 얻어진 유기층을 물, 중탄산나트륨 수용액 및 물로 재세정한 후에, 농축하여 40g의 디(t-아밀페닐)요오드늄 설페이트를 얻었다.

이렇게 하여 얻어진 설페이트를 포타슘 헥사데카플루오로옥탄설포네이트로 염교환을 행하여 목적 화합물[Ia-3]을 얻었다.

합성 실시예 2a(광산발생제[Ia-6]의 합성):

90g의 n-옥틸페닐에테르, 39.5g의 요오드화 칼륨, 81g의 아세트산 무수물 및 180ml의 디클로로메탄을 혼합하고, 여기에 66.8g의 농축된 황산을 아이스 조에서 냉각시키면서 2시간에 걸쳐서 적하하여 첨가하였다. 상기 반응액을 그대로 2시간 동안 교반시킨 후에, 하룻밤동안 실온에서 교반하고 반응을 종결하였다.

상기 반응을 종결한 후에, 50ml의 증류수를 아이스 조에서 냉각시키면서 상기 반응액에 적하하여 첨가한 다음 추출하였다. 얻어진 유기층을 물, 중탄산 나트륨 수용액으로 세정하고, 물로 다시 세정한 후, 농축하여 45g의 디(n-옥틸옥시페닐)요오드늄 설페이트를 얻었다.

이렇게 하여 얻어진 설페이트를 포타슘 헵타데카플루오로옥탄설페이트로 염교환을 행하여 목적 화합물[Ia-6]을 얻었다.

합성 실시예3a(광산발생제[Ia-9]의 합성):

염교환을 위하여 합성 실시예1a에서 얻어진 디(t-아밀페닐)요오드늄설페이트를 펜타플루오로벤젠설페이트나트륨과 반응시킴으로써 목적 화합물[Ia-9]를 합성하였다.

합성 실시예4a(광산발생제[Ia-5]의 합성):

91g의 페라세트산을 40g의 요오드벤젠에 천천히 적하하여 첨가하고, 상기 반응액을 2시간동안 30℃에서 교반하였다. 백색 분말이 침전되기 시작할 때 반응계를 얼음으로 냉각하여, 침전물을 여과하여 38g의 요오도소벤젠 디아세테이트를 회수하였다.

이렇게 하여 얻어진 50g의 요오도소벤젠 디아세테이트, 30g의 옥틸페닐에테르, 70g의 아세트산 무수물 및 725ml의 빙산 결정의 아세트산을 혼합하고, 여기에 8g의 농축된 황산을 아이스 조에서 냉각시키면서 1시간에 걸쳐서 적하하여 첨가하였다. 1시간후에, 31g의 브롬화나트륨이 용해되어 있는 150ml의 수용액을 적하하여 첨가시킨 후에, 백색 분말상의 42g의 침전된 브롬화 요오드늄염을 회수하였다.

상기 브롬화 요오드늄염을 트리플루오로메탄설페이트와 염교환을 행하여 목적 화합물[Ia-5]을 얻었다.

합성 실시예5a(광산발생제[IIa-3]의 합성):

50g의 디페닐설폭사이드를 800ml의 메시틸렌에 용해하고, 여기에 200g의 산화 알루미늄을 첨가하고 나서, 24시간 동안 80℃에서 교반을 행하였다. 반응이 종결된 후에, 상기 반응액을 2l의 얼음에 천천히 부었다. 여기에, 400ml의 농축된 염산을 첨가하고, 10분 동안 70℃에서 가열하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 에틸 아세테이트로 세정하여 여과하였다. 여과하기 위해서, 200g의 요오드화 암모늄이 용해되어 있는 400ml의 증류수를 첨가하였다. 침전된 분말을 여과하고, 물과 에틸 아세테이트로 차례대로 세정한 다음, 건조하여 72g의 요오드화 설포늄을 얻었다.

이렇게 하여 얻어진 50g의 요오드화 설포늄을 300ml의 메탄올에 용해하고, 여기에 31g의 산화 은을 첨가한 다음, 4시간 동안 교반하였다. 상기 반응액을 여과하고, 포타슘 헵타데카플루오로옥탄설페이트와 염교환을 행하여 목적 화합물[IIa-3]을 회수하였다.

합성 실시예 6a(광산발생제[IIa-2]의 합성):

합성 실시예 5a에서의 메시틸렌 대신에 옥틸벤젠을 사용하여 대응하는 요오드화 설포늄을 합성한 다음, 합성 실시예 5a와 동일한 방법으로 포타슘 트리플루오로메탄설페이트와 염교환을 행하여 목적 화합물[IIa-2]를 얻었다.

합성 실시예 7a(광산발생제[IIa-8]의 합성):

합성 실시예5a에서의 메시틸렌 대신에 옥틸벤젠을 사용하여 대응하는 요오드화 설포늄을 합성한 다음, 합성 실시예 5a와 동일한 방법으로 포타슘 노나플루오로부탄설페이트와 염교환을 행하여 목적 화합물[IIa-8]를 얻었다.

합성 실시예 8a(광산발생제[IIa-14]의 합성):

50g의 디페닐설폭사이드 및 45g의 2,6-크실레놀에, 100ml의 메탄설포닉/오산화이인산 용액(10/1)을 첨가하였다. 열발생이 정지된 후, 용액을 4시간 동안 50℃에서 가열하였다. 반응이 종결된 후에 반응액을 얼음에 부었다. 얻어진 수용액을 톨루엔으로 세정하고 여과하여, 여기에 200g의 요오드화 암모늄을 400ml의 증류수에 용해시켜서 만든 수용액을 첨가하였다. 침전된 분말을 여과로 회수하고, 얻어진 여액을 물로 세정한 다음, 건조하여 요오드화 설포늄을 얻었다.

이렇게 하여 얻은 50g의 요오드화 설포늄을 300ml의 메탄올에 용해하고, 여기에 31g의 산화 은을 첨가한 후에, 4시간 동안 교반하였다. 상기 반응액을 여과하고, 포타슘 헵타데카플루오로옥탄설페이트로 염교환을 행하여 43g의 목적 화합물[IIc-14]을 회수하였다.

실시예 1f~26f 및 비교예 1f

상기 합성 실시예에서 합성된 표 8에 표시된 1.2g의 수지, 상기 합성 실시예에서 합성된 표 8에 표시된 0.24g의 광산발생제, 1중량%(전체 고형물 함량을 기준으로 함)의 계면활성제(Megafac F176(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), 불소함유 계면활성제) 및 16mg의 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨을 표 8에 표시한 대로 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트에 각각 용해하여 고형물 농도가 12중량%가 되도록 하였다. 그 얻어진 용액을 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1f~26f의 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

표 8에서, 광산발생제 1은 트리페닐설폰늄 헥사플루오로안티모네이트를 나타낸다.

(평가 시험)

얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 각각 도포하고, 90초 동안에 140℃에서 건조하여 두께가 약 0.5 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광하고, 90초 동안에 125℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

(조성물 용액의 경시 안정성)

상기 제조된 포지티브 포토레지스트 조성물 용액(도포용액)을 1주일 동안 4℃에 방치하고, 입자의 수를 라이온사 제품인 입자 계수기로 측정하였다.

(감도)

0.18 μ m의 마스크 패턴을 재생하는데 필요한 최소 노광량(mj/cm²)을 감도로 정의하고, 실시예 1f의 최소 노광량을 1로 간주할 경우의 상대 노광량으로 표시하였다.

(해상력)

1/1의 피치에서 0.18 μ m의 마스크 패턴을 재생하기 위한, 최소 노광량을 지닌 한계 해상력(μ m)을 해상력으로 사용하였다.

그 평가 결과를 표 8에 표시하였다.

[표 8]

	광산발생제	산-분해성 수지	경시 안정성	해상력 (μ m)	감도
실시예 1f	1a-3	(1)	< 5	0.15	1.0
2f	11a-3	(2)	< 5	0.14	0.8
3f	1a-6	(3)	< 5	0.15	1.0
4f	11a-2	(4)	< 5	0.14	0.7
5f	1a-9	(5)	< 5	0.15	1.1
6f	11a-8	(6)	< 5	0.14	0.8
7f	1a-5	(7)	< 5	0.15	0.9
8f	11a-14	(8)	< 5	0.14	0.8
9f	1a-3	(9)	< 5	0.15	0.9
10f	11a-2	(10)	< 5	0.35	0.6
11f	1a-6	(11)	< 5	0.15	0.8
12f	11a-14	(12)	< 5	0.35	0.7
13f	1a-5	(13)	< 5	0.16	1.0
14f	11a-3	(14)	< 5	0.16	0.9
15f	1a-6	(15)	< 5	0.16	1.1

16f	11a-8	(16)	<5	0.16	0.9
17f	1a-9	(17)	<5	0.14	1.0
18f	11a-14	(18)	<5	0.135	0.7
19f	1a-3	(19)	<5	0.14	0.9
20f	11a-2	(20)	<5	0.135	0.6
21f	1a-5	(21)	<5	0.14	0.9
22f	11a-3	(22)	<5	0.135	0.7
23f	1a-6	(23)	<5	0.14	1.0
24f	11a-14	(24)	<5	0.135	0.7
25f	1a-9	(25)	<5	0.14	1.0
26f	11a-8	(26)	<5	0.135	0.7
비교예 1f	1	(1)	1200	0.17	2.0

표8의 결과로부터 확실히 알 수 있듯이, 비교예의 샘플은 모든 면에서 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은 만족스러운 수준이었다. 말하자면, 이들은 ArF 엑시머 레이저 노광에서, 원자의선을 사용하는 리소그래피에 바람직하다.

본 발명의 원자의선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 고감도이며 고해상력인 동시에, 조성물 용액의 경시 저장 안정성이 개선된, 특히 170~220nm의 원자의선 파장영역의 광에 대해 바람직하다.

실시예 1g~26g 및 비교예 1g와 2g

상기 합성 실시예에서 합성된 표9에 표시된 1.4g의 수지, 0.18g의 광산발생제, 11.4g의 용매(표9에 표시된 혼합비로), 계면활성제(조성물 중의 고형물 함량을 기준으로 1중량%의 양으로 첨가함), 및 10mg의 유기 염기성 화합물을 표9에 표시한 대로 혼합하고, 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1g~26g 및 비교예 1g 및 2g의 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 제조하였다.

표9에서, PAG-1는 트리페닐설폰 트릴레이트를 표시하고, PAG-2는 상기 합성한 (PAG3-28)을 나타낸다. 표9의 비교예에 사용된 수지 R1은 JP-A-11-109632의 실시예 1에서 사용된 수지이었다.

사용된 용매는 다음과 같다:

S1: 에틸 락테이트

S2: 에틸 3-에톡시프로피오네이트

S3: γ -부티로락톤

S4: 프로필렌 카보네이트

S5: 에틸렌 카보네이트

사용된 계면활성제는 표3에서 표시한 것과 동일하다.

사용된 유기 염기성 화합물은 표3에 표시한 것과 동일하다.

(평가 시험)

얻어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 각각 도포하고, 90초 동안에 140℃에서 건조하여 두께가 약 0.5 μ m인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광하고, 90초 동안에 120℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

(현상 결점의 수)

각각의 레지스트 필름을 6인치의 맨 Si 기판에 두께가 0.5 μ m가 되도록 도포하고, 진공흡입형 핫 플레이트상에서 140℃의 온도로 60초 동안 건조하였다. 그리고 나서, 각 필름을 니콘 스테퍼 NSR-1505EX로 0.35 μ m의 콘택트 홀 패턴(홀 듀티비 = 1:3)의 시험마스크를 통하여 노광한 다음, 90초 동안 120℃에서 열처리를 행하였다. 이어서, 각 필름을 2.38%의 TMAH (수산화 테트라메틸암모늄 수용액)으로 60초 동안 패들-현상하고, 30초 동안 순수한 물로 세정하고 나서, 스핀-건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플의 각각을 KLA Tencor 회사 제품인 KLA-2112장치를 사용하여 현상결점의 수를 측정하고, 얻어진 제1의 데이터 값을 현상결점의 수로 사용하였다.

(가장자리 조도)

주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여 고립 패턴의 가장자리 조도에 대하여 가장자리 조도를 측정하였다. 상기 라인패턴 가장자리를 측정 모니터내의 다수의 위치에서 검출하고, 검출된 위치의 분산도(3 σ)를 가장자리 조도 지표로 사용하였다. 그 값이 작으면 작을수록 더 바람직하다.

(라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도)

0.22 μ m의 라인폭을 갖는 라인 및 공간 패턴(밀집패턴)과 고립라인 패턴(성긴 패턴)에서, 초점깊이의 오버랩 범위를 허용오차 0.22 μ m \pm 10%로 측정하였다. 범위가 커지면 커질수록 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 향상된다는 것을 발견하였다.

상기 평가결과는 표9에 표시되어 있다.

[표 9]

	광산 발생제	산분해성 수지	용매 (중량비)	계면 활성제	유기성 염기 화합물	현상 결점 수	가장자리 조도 (nm)	라인피치에 의 존하는 탈초점 관용도
실시예 1g	1	(1)	S1/S2(80/20)	W-1	1	30	6	1.0
2g	1	(2)	S1/S2/S3 (78/18/4)	W-2	1	30	5	1.0
3g	2	(3)	S1/S2(75/25)	W-3	1	30	6	1.0
4g	1	(4)	S1/S2/S4 (77/20/3)	W-1	1	25	5	1.0
5g	1	(5)	S1/S2(80/20)	W-2	1	60	6	0.9
6g	2	(6)	S1/S2(80/20)	W-3	1	30	6	1.0
7g	2	(7)	S1/S2(70/30)	W-1	3	30	7	0.7
8g	1	(8)	S1/S2/S5 (77/20/3)	W-2	1	25	5	1.0
9g	1	(9)	S1/S2/S4 (80/17/3)	W-3	2	25	5	1.0
10g	1	(10)	S1/S2/S5 (80/17/3)	W-1	1	15	5	1.1
11g	1	(11)	S1/S2(80/20)	W-2	1	15	6	1.1
12g	1	(12)	S1/S2/S5 (75/20/5)	W-3	1	10	5	1.1
13g	1	(13)	S1/S2/S4 (80/17/3)	W-1	3	70	7	0.6
14g	1	(14)	S1/S2(80/20)	W-2	1	30	6	0.8
15g	2	(15)	S1/S2/S5 (78/19/3)	W-3	1	35	5	0.8
16g	1	(16)	S1/S2/S5 (77/20/3)	W-1	2	35	5	0.8
17g	1	(17)	S1/S2(80/20)	W-3	1	25	6	1.0

18g	1	(18)	S1/S2/S4 (77/20/3)	W-2	1	25	5	1.0
19g	1	(19)	S1/S2(70/30)	W-3	1	25	6	1.0
20g	1	(20)	S1/S2(80/20)	W-1	1	30	6	1.0
21g	1	(21)	S1/S2/S5 (70/27/3)	W-2	1	25	5	1.1
22g	1	(22)	S1/S2(80/20)	W-3	3	25	6	1.1
23g	1	(23)	S1/S2/S4 (70/27/3)	W-1	3	30	5	0.7
24g	1	(24)	S1/S2(70/30)	W-2	2	25	6	1.1
25g	1	(25)	S1/S2/S5 (70/27/3)	W-3	1	20	5	1.1
26g	1	(26)	S1/S2(70/30)	W-1	3	40	6	0.7
비교예 1g	1	(R1)	S1/S2(80/20)	없음	2	15000	18	0.1
2g	1	(1)	S1/S2(80/20)	W-4	1	300	12	0.4

표9의 결과로부터 확실히 알 수 있듯이, 비교예의 샘플에는 현상결점 수 및 가장자리 조도 발생에 있어서의 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은 감도, 해상력, 기관 부착력 및 건조예칭 내성이 우수하였고, 또한 현상결점 및 가장자리 조도의 발생의 방지에 있어서도 만족스러운 수준이었다. 말하자면, 이들은 ArF 엑시머 레이저 노광으로 원자외선을 사용하는 리소그래피에 적합하다는 것이다. 또한, 본 발명의 레지스트 조성물이 특정한 유기 염기성 화합물을 함유하는 경우에는, 우수한 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도를 달성할 수도 있다.

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 특히 170~220nm의 원자외선 파장영역의 광에 대해 바람직하게 적용되고, 감도, 해상력, 건조예칭 내성 및 기관 부착력이 우수한 성능을 나타내고, 현상결점 및 가장자리 조도의 발생이 방지되고, 양질의 레지스트 패턴 프로파일을 제공할 수 있으며, 또한 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 우수하다.

실시에 1h~26h 및 비교예 1h와 2h

상기 합성 실시예에서 합성된 표10에 표시된 1.4g의 수지, 및 0.18g의 광산발생제, 11.4g의 용매(표10에 표시된 혼합비로), 계면활성제(조성물에 있어서, 고형물 함량을 기준으로 1중량%의 양으로 첨가함), 및 10mg의 유기 염기성 화합물을 표10에 표시한 대로 혼합하고, 0.1 μ m의 마이크로필터로 여과하여 실시예 1h~26h 및 비교예 1h와 2h의 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 제조하였다.

실시예와 비교예에서, 사용된 광산발생제는 트리페닐설포늄 트리플레이트이었다. 표10의 비교예에 사용된 수지 R1은 JP-A-11-109632의 실시예1에 사용된 수지였다.

사용된 용매는 다음과 같다:

S1: 에틸 락테이트

S2: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

S3: γ -부티로락톤

S4: 프로필렌 카보네이트

S5: 에틸렌 카보네이트

S6: 부틸 아세테이트

S7: 2-헵타논

사용된 계면활성제는 표3에서 표시한 것과 동일하다.

사용된 유기 염기성 화합물은 표3에 표시한 것과 동일하다.

(평가 시험)

얼어진 포지티브 포토레지스트 조성물 용액을 스핀 도포기를 사용하여 실리콘 박편상에 각각 도포하고, 90초 동안에 140℃에서 건조하여 두께가 약 0.5 μm 인 포지티브 포토레지스트 필름을 형성하였다. 형성된 상기 레지스트 필름을 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광하고, 90초 동안에 120℃에서 열처리를 한 다음, 2.38%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하고, 증류수로 세정하여 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.

(현상 결점의 수)

각각의 레지스트 필름을 6인치인 맨 Si 기판에 두께가 0.5 μm 가 되도록 도포하고, 진공흡입형 핫 플레이트상에서 140℃의 온도로 60초 동안 건조하였다. 그리고 나서, 각 필름을 니콘 스테퍼 NSR-1505EX로 0.35 μm 의 콘택트 홀 패턴(홀 듀티비 = 1:3)의 시험마스크를 통하여 노광한 다음, 90초 동안 120℃에서 열처리를 행하였다. 이어서, 각 필름을 2.38%의 TMAH(수산화 테트라메틸암모늄 수용액)으로 60초 동안 패들-현상하고, 30초 동안 순수한 물로 세정하고 나서, 스핀 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플의 각각을 KLA Tencor 회사 제품인 KLA-2112장치를 사용하여 현상결점의 수를 측정하고, 얻어진 제1의 데이터 값을 현상결점의 수로 사용하였다.

(가장자리 조도)

주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여 고립 패턴의 가장자리 조도에 대하여 가장자리 조도를 측정하였다. 상기 라인패턴 가장자리를 측정 모니터내의 다수의 위치에서 검출하고, 검출된 위치의 분산도(3 σ)를 가장자리 조도 지표로 사용하였다. 그 값이 작으면 작을수록 더 바람직하다.

(라인 피치에 의존하는 탈초점 관용도)

0.22 μm 의 라인폭을 갖는 라인 및 공간 패턴(밀집패턴)과 고립라인 패턴(성긴 패턴)에서, 초점깊이의 오버랩 범위를 허용오차 0.22 $\mu\text{m} \pm 10\%$ 로 측정하였다. 범위가 커지면 커질수록 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 향상된다는 것을 발견하였다.

상기 평가결과는 표10에 표시되어 있다.

[표 10]

	산분해성 수지	용매 (중량비)	계면 활성제	유기 염기성 화합물	현상결점 수	가장자리 조도 (nm)	라인피치에 의존하는 탈초점관용도
실시에 1h	(1)	S1/S6(70/30)	W-3	1	30	5	1.0
2h	(2)	S2/S6(80/20)	W-1	2	30	3	1.0
3h	(3)	S1/S6/S3 (75/20/5)	W-2	1	30	3	1.0
4h	(4)	S1/S6/S4 (75/25/5)	W-2	2	25	3	1.0
5h	(5)	S1/S6(70/30)	W-1	3	75	5	0.7
6h	(6)	S2/S6/S5 (82/15/3)	W-1	1	30	3	1.0
7h	(7)	S7/S6(70/30)	W-3	3	30	5	0.7
8h	(8)	S2/S6/S3 (80/17/3)	W-1	1	25	3	1.0
9h	(9)	S1/S6/S5 (70/25/5)	W-2	2	25	4	1.0

10h	(10)	S2/S6(80/20)	W-3	1	15	3	1.1
11h	(11)	S1/S6/S4 (70/25/5)	W-1	2	15	4	1.1
12h	(12)	S1/S6/S5 (72/23/5)	W-2	1	10	4	1.1
13h	(13)	S1/S6(70/30)	W-3	3	70	5	0.6
14h	(14)	S7/S6(80/20)	W-1	1	30	3	0.8
15h	(15)	S2/S6/S3 (76/20/4)	W-2	1	35	3	0.7
16h	(16)	S2/S6/S4 (77/20/3)	W-3	2	35	3	0.7
17h	(17)	S1/S6(75/25)	W-2	1	30	5	1.0
18h	(18)	S2/S6/S5 (77/20/3)	W-3	2	25	2	1.0
19h	(19)	S2/S6(80/20)	W-1	1	25	3	1.0
20h	(20)	S1/S6/S3 (70/27/3)	W-2	1	30	4	1.0
21h	(21)	S1/S6/S5 (67/30/3)	W-3	2	25	4	1.1
22h	(22)	S1/S6(70/30)	W-2	1	25	5	1.1
23h	(23)	S2/S6/S4 (80/17/3)	W-1	1	30	3	1.0
24h	(24)	S2/S6/S3 (77/20/3)	W-3	2	25	3	1.1
25h	(25)	S2/S6(80/20)	W-2	1	20	3	1.1
26h	(26)	S1/S6(70/30)	W-1	3	55	5	0.7
비교예 1h	R1	S1/S6(70/30)	없음	3	15000	20	0.2
2h	(1)	S2/S6(80/20)	W-4	1	300	15	0.3

표10의 결과로부터 확실히 알 수 있듯이, 비교예의 샘플에는 현상결점 수 및 가장자리 조도에 있어서 문제가 있었다. 한편, 본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은 감도, 해상력, 기판 부착력 및 건조에칭 내성이 우수하였고, 또한 현상결점 및 가장자리 조도의 발생의 방지에 있어서도 만족스러운 수준이었다. 말하자면, 이들은 ArF 엑시머 레이저 노광에서 원자외선을 사용하는 리소그래피에 적합하다는 것이다. 또한, 본 발명의 레지스트 조성물이 특정한 유기 염기성 화합물을 함유하는 경우에는, 우수한 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 달성될 수도 있다.

발명의 효과

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물은, 특히 170~220nm의 원자외선 파장영역의 광에 대해 바람직하게 적용되고, 감도, 해상력, 건조에칭 내성 및 기판부착력이 우수한 성능을 나타내고, 현상결점 및 가장자리 조도의 발생이 방지되고, 양질의 레지스트 패턴 프로파일을 제공할 수 있으며, 또한 라인피치에 의존하는 탈초점 관용도가 우수하였다.

본 발명을 구체적인 실시 형태를 참고로 상세하게 설명하였지만, 본 분야의 숙련된 자에 의해서 본 발명의 사상과 범주를 이탈하지 않는 범위내에서 다양한 변화와 수정이 행해질 수 있다.